



Síntesis y estudios de caracterización preliminares de nuevos materiales Sonogel modificados con Nanocarbon

Trabajo de Fin de Grado en Química
Facultad de Ciencias
UNIVERSIDAD DE CÁDIZ



CURSO 2014/2015

Alumna: Magdalena García Romero
Tutores: Dra. Laura Cubillana Aguilera y Dr. José María Palacios Santander

**Síntesis y estudios de caracterización preliminares de
nuevos materiales Sonogel modificados con
Nanocarbon**

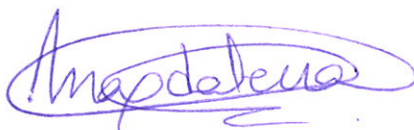
TRABAJO DE FIN DE GRADO

realizado en la

**FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CÁDIZ**

Memoria del Trabajo de Fin Grado presentada por la alumna D^a.
Magdalena García Romero, para optar al título de Grado en Química

Puerto Real, a 16 de Julio de 2015



Fdo. Magdalena García Romero

D. JOSÉ MARÍA PALACIOS SANTANDER, PROFESOR CONTRATADO DOCTOR DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA DE LA UNIVERSIDAD DE CÁDIZ Y D^a. LAURA CUBILLANA AGUILERA, PROFESORA AYUDANTE DOCTORA DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA DE LA UNIVERSIDAD DE CÁDIZ.

HACEN CONSTAR:

Que el Trabajo de Fin de Grado titulado “Síntesis y estudios de caracterización preliminares de nuevos materiales Sonogel modificados con Nanocarbon”, constituye la memoria que presenta D^a. Magdalena García Romero, para aspirar al título de Grado en Química y ha sido realizado íntegramente en los laboratorios del Departamento de Química Analítica de esta Universidad, bajo nuestra tutela. Ha sido supervisada por nosotros y consideramos que reúne los requisitos para optar al título de Grado en Química.

Y para que así conste, expedimos y firmamos el presente informe en Puerto Real, Cádiz, a dieciséis de julio de dos mil quince.



Fdo: José María Palacios Santander



Fdo: Laura Cubillana Aguilera

“Me enseñaron que el camino del progreso no es ni rápido ni fácil.”

Marie Salomea Skłodowska Curie

Índice

1. RESUMEN	3
2. ABSTRACT	4
3. INTRODUCCIÓN	5
3.1 Estado del arte del proceso Sol-Gel: Fabricación del Sonogel	5
3.2 Nanomateriales: el Nanocarbon	8
3.3 Técnicas de caracterización electroquímica	10
3.3.1 Voltamperometría cíclica (CV)	11
3.3.2 Voltamperometría diferencial de impulsos (DPV)	11
3.4 Técnicas de caracterización estructural	11
3.4.1 Microscopía de fuerza atómica (AFM)	11
3.4.2 Espectroscopía Infrarroja (FTIR)	12
4. OBJETIVOS	13
5. MATERIALES Y MÉTODOS	14
5.1 Material e instrumentación	14
5.1.1 Materiales	14
5.1.2 Aparatos	14
5.1.3 Reactivos y disolventes empleados	15
5.2 Preparación de disoluciones	15
5.2.1 Disolución reguladora universal Britton-Robinson (B.R.) a pH 4	15
5.2.2 Disolución reguladora de fosfato (PBS) a pH 6.9	16
5.3 Preparación de electrodos Sonogel-Nanocarbon	16
5.4 Estudios de caracterización electroquímica	17
5.4.1 Voltamperometría cíclica (CV)	17
5.4.2 Voltamperometría diferencial de impulsos (DPV)	20
5.5 Estudios de caracterización estructural	21
5.5.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	21
5.5.2 Espectroscopía Infrarroja (FTIR)	23
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	24
6.1. Preparación de electrodos Sonogel-Nanocarbon	24
6.2. Resultados de la caracterización electroquímica de los electrodos Sonogel-Nanocarbon	25
6.2.1 Voltamperometría cíclica (CV)	25
6.2.1.1 Estudio de la capacidad observada y capacidad de la doble capa	25
6.2.1.2 Estudio del mecanismo de reacción	29

Magdalena García Romero

6.2.2 Voltamperometría Diferencial de Impulsos (DPV)	33
6.3. Resultados de la caracterización estructural del Sonogel-Nanocarbon.....	36
6.3.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	36
6.3.2 Espectroscopía Infrarroja (FTIR).....	38
7. CONCLUSIONES	39
8. BIBLIOGRAFÍA.....	40

1. RESUMEN

Los materiales sol-gel comenzaron a tomar protagonismo a mediados del s.XVIII con los estudios de Ebelman y Graham. Posteriormente, estos han sido ampliados por numerosos grupos de investigación, entre los cuales se encuentra el grupo de Instrumentación y Ciencias Ambientales (FQM-249) del Departamento de Química Analítica de la Universidad de Cádiz, donde se han realizado diversos estudios sobre el Sonogel y el Sonogel-Carbono.

La química del sol-gel proporciona un medio para la preparación de polímeros inorgánicos conductores a través de rutas sintéticas a temperatura ambiente. Los productos obtenidos, al ser sólidos rígidos conductores, son muy adecuados como dispositivos sensores en diversas técnicas electroquímicas. Además, a ello hay que sumar la enorme versatilidad que presentan dichos materiales en cuanto a las posibilidades de modificación tanto a nivel interno como externo. La principal contribución del grupo FQM-249 a la química sol-gel se centra en la fabricación y estudio de materiales Sonogel y Sonogel-Carbono, sintetizados mediante ultrasonidos de alta potencia y empleando grafito como modificante conductor masivo del material, para su aplicación en (bio)sensores.

Debido a la importancia y el desarrollo que ha tenido la nanociencia en estos últimos años, se pensó sustituir el carbono grafitico por el Nanocarbon como modificante masivo del material, ya que al tratarse de carbono con dimensión de grano nanométrica, este podría mejorar las propiedades electroquímicas del material respecto a las del ya estudiado Sonogel-Carbono.

En este Trabajo de Fin de Grado se realiza un estudio preliminar sobre la síntesis de nuevos materiales Sonogel, tomando como base dos aspectos fundamentales: por un lado, las referencias bibliográficas previas y la experiencia del grupo de investigación y; por otro, la utilización del Nanocarbon como nanomaterial en su fabricación.

Por ello, una vez desarrollada una ruta de síntesis viable, se comienza con una caracterización electroquímica y estructural preliminar consistente en la utilización de las siguientes técnicas:

- Voltamperometría Cíclica y Voltamperometría Diferencial de Impulsos como técnicas electroquímicas para evaluar el comportamiento electroquímico de un electrodo en desarrollo y su sensibilidad en la detección de diversos analitos electroactivos.
- Microscopía de Fuerza Atómica y Espectroscopía Infrarroja como técnicas de caracterización de la superficie y de la estructura química de los electrodos desarrollados.

Así pues, con esta investigación se obtiene una primera aproximación sobre la viabilidad de estos nuevos materiales como base de dispositivos sensores electroquímicos y se deja abierta una nueva línea de investigación para futuros proyectos.

2. ABSTRACT

The sol-gel materials started to gain prominence in the mid-18th century thanks to Ebelman and Graham's researches. Later, those researches were broadened by several research groups, among which the Instrumentation and Environmental Sciences group (FQM-249) is found. This group belongs to the Department of Analytical Chemistry of the University of Cadiz, where different studies about Sonogel and Sonogel-Carbon have been conducted.

The sol-gel chemistry gives us the means to prepare conductive inorganic polymers through synthetic routes at room temperature. The resulting products are highly suitable as sensor devices in several electrochemical techniques because they are solid rigid conductors. Furthermore, the great versatility of these materials regarding the possibilities for modification (at internal and external level) is truly remarkable. The main contribution of the FQM-249 group to the sol-gel chemistry is focused on the production and the study of Sonogel and Sonogel-Carbon materials, which have been synthesized through high-power ultrasounds and by using graphite as a massive conductive modifier of the material in order to be applied in (bio)sensors.

Due to the importance and the development that nanoscience has experienced in recent years, the graphitic carbon was thought to be replaced by the Nanocarbon as a massive modifier of the material. The reason was that, because of being carbon nanopowder, it might improve the electrochemical properties of the material if compared with those of the studied Sonogel-Carbon.

Thus, once a viable synthesis route is developed, the first step will be a preliminary structural and electrochemical characterization which will consist of using the following techniques:

- The Cyclic Voltammetry and the Differential Pulse Voltammetry as electrochemical techniques in order to assess the electrochemical behavior of a developing electrode and its sensitivity in the detection of several electroactive analytes.
- The Atomic Force Microscopy and the Fourier Transform Infrared Spectroscopy as characterization techniques of the surface and the chemical structure of the developed electrodes.

Therefore, thanks to this research, we obtain a first approach about the viability of these new materials as the basis of electrochemical sensor devices. Moreover, a new line of research for future projects is left open.

3. INTRODUCCIÓN

3.1 Estado del arte del proceso Sol-Gel: Fabricación del Sonogel

El interés por el proceso sol-gel comenzó a mediados del s.XVIII con los estudios sobre los geles de silicio de los químicos M. Ebelman y T. Graham [1,2]. Además, ha sido estudiado por numerosos grupos de investigación debido al gran interés surgido tras conseguir formar monolitos de geles inorgánicos a bajas temperaturas y convertirlos en sustancias vítreas sin un proceso de fusión a alta temperatura [3–10].

El proceso sol-gel consiste básicamente en la hidrólisis a baja temperatura de un alcóxido monomérico precursor, seguida de una policondensación que conduce a una red porosa de tipo óxido. Según esto, solo sería necesaria la utilización de un alcóxido y agua; pero, por lo general, suele emplearse también un catalizador ácido o básico, que acelera el inicio de la hidrólisis, y un alcohol para lograr homogeneidad entre las fases acuosa y orgánica, inmiscibles [3,7,11].

La importancia del uso de un catalizador ácido o básico posee una explicación química teórica: En el caso de la catálisis ácida, las especies ácidas sirven para protonar grupos alcóxido cargados negativamente, mejorando así la cinética de la reacción mediante la producción de buenos grupos salientes, y eliminando el requisito de transferencia de protones en el estado de transición. La hidrólisis se completa cuando se añade el agua en proporción suficiente. En cambio, aunque adiciones de especies básicas promueven la hidrólisis, se ha observado que la hidrólisis de un alcóxido es más baja en condiciones básicas que en condiciones ácidas o neutras, quizás porque la adición nucleofílica del OH^- reduce la carga del metal. Por tanto, la condensación catalizada por bases (así como la hidrólisis) debe ser dirigida hacia los centros de las cadenas en lugar de los extremos, dando lugar a especies más compactas altamente ramificadas [12].

La hidrólisis inicial del alcóxido, seguida de reacciones de condensación en regiones localizadas, origina una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido denominada *sol*. La policondensación de dichas partículas conduce a la formación de una red rígida, polimérica y húmeda denominada *gel*, debido a que la viscosidad aumenta rápidamente. Dicho gel está compuesto fundamentalmente de unidades de siloxano (SiO_2) frecuentemente unidas entre sí por puentes de oxígeno como se muestra en la **figura 1**.

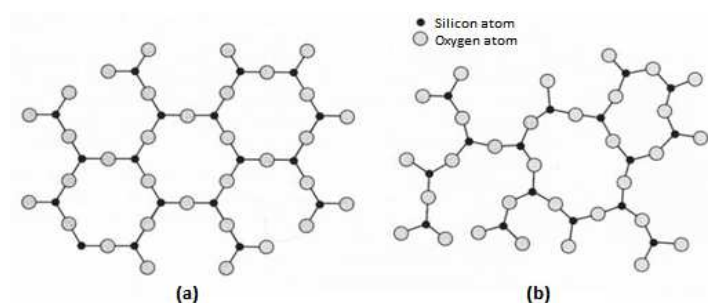


Figura 1: Modelo 2D de (a) SiO_2 cristalino y (b) SiO_2 amorfo

Magdalena García Romero

Como productos de las etapas de hidrólisis y polimerización se obtienen alcohol y agua respectivamente, que junto con el agua en exceso existente en la mezcla precursora y la humedad del medio externo, se encuentran encapsulados en el interior de la red que ha sido formada. Estos subproductos se van liberando a medida que el proceso de gelificación va avanzando, aunque no completamente. Incluso después de la íntegra formación del gel, este permanece húmedo debido al disolvente existente en los poros. Por ello, un gel envejecido se trata de un material vítreo en fase sólida con una fase acuosa en su interior.

El proceso sol-gel, químicamente hablando, puede esquematizarse en tres etapas fundamentales:

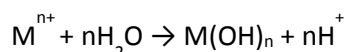
1. Preparación del Sol: obtención de una dispersión coloidal de partículas en un líquido.
2. Gelificación del Sol: obtención de una red rígida interconectada de cadenas poliméricas con poros microscópicos.
3. Eliminación del disolvente de la red: obtención de un sólido inorgánico condensado.

Una de las características principales de este tipo de ruta de síntesis es que todos estos procesos se producen a temperatura ambiente. Gracias a ello, es posible la introducción de especies muy diversas durante la primera etapa, incluso en el caso de especies termolábiles. Ciertos sólidos sintetizados vía sol-gel poseen capacidad para la conducción iónica o electrónica, y esta propiedad los convierte en adecuados, por ejemplo, para técnicas electroquímicas convencionales como las voltamperométricas, utilizadas en este trabajo.

Antes de entrar en la utilización de estos materiales en técnicas electroquímicas, se hace una descripción general de todas las etapas teóricas que constituyen el proceso sol-gel. En ella se contempla también la utilización de varios tipos de precursores según el método utilizado (acuoso o alcohólico), siendo los alcóxidos los precursores más empleados [11]:

1. Hidrólisis y condensación.

➤ *Precursores inorgánicos*: en este caso, el método utilizado es el acuoso debido a que se parte de una sal metálica. Dicha sal se disuelve en agua y los cationes metálicos del precursor se disocian y quedan solvatados por las moléculas acuosas, completándose la hidrólisis en el momento que el medio acuoso alcanza suficiente acidez, pudiéndose añadir una base para desplazar la reacción hacia la derecha.

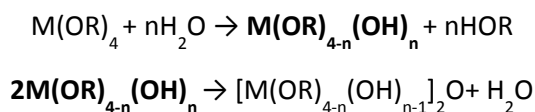


La condensación tiene lugar mediante una sustitución nucleofílica o bien por una adición nucleofílica.

➤ *Precursores organometálicos*: en este caso, el método utilizado es el alcohólico debido a que se parte de un precursor organometálico disuelto en un alcohol apropiado que depende de los

Magdalena García Romero

sustituyente orgánicos del metal. El proceso comienza con la hidrólisis del alcóxido metálico y se propaga por condensación de su producto principal según el siguiente esquema:

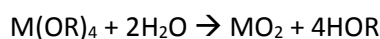


Como ya se ha explicado, generalmente, se añade un ácido o una base para catalizar la hidrólisis como se explicó anteriormente. En la mayoría de los sistemas, la condensación comienza antes de que la hidrólisis sea completa. Puesto que el agua y los alcóxidos son inmiscibles, para homogeneizar las fases, suele emplearse un disolvente común como un alcohol, aunque también es posible la preparación de un gel sin añadir ningún disolvente ya que el alcohol producido en la reacción de hidrólisis es suficiente para conseguir la homogeneización [13].

2. Gelificación.

➤ *Precursores inorgánicos:* al aumentar el pH o al eliminar el agua del medio el sol sufre una coagulación espontánea y se origina el gel.

➤ *Precursores organometálicos:* los procesos de hidrólisis y condensación se dan simultáneamente y se obtiene la siguiente reacción global como resultado:



En esta etapa, la viscosidad aumenta drásticamente, produciéndose un gel sólido.

3. Envejecimiento.

En esta etapa el gel experimenta una reducción progresiva y simultánea en todo su volumen. Este envejecimiento tiene lugar en cuatro fases:

➤ *Polimerización:* las reacciones de condensación continúan y aumenta el número de conexiones.

➤ *Sinéresis:* contracción espontánea del gel con expulsión de líquido de los poros.

➤ *Engrosamiento de partículas:* disolución de partículas pequeñas que vuelven a precipitar como partículas mayores.

➤ *Transformaciones de fase:* en regiones localizadas, la fase sólida puede separarse de la fase líquida o bien la fase líquida puede separarse a su vez en dos fases.

El resultado final es un aumento de la dureza del sólido, de donde se deduce que cuanto más duradero sea este período, más fuerte será la red.

4. Secado.

En esta etapa se elimina el líquido existente en los poros de la red cristalina. En primer lugar, el sólido experimenta una reducción de volumen equivalente al del líquido evaporado; cuando se llega a un punto en el que la rigidez es muy elevada, el líquido retrocede hacia el interior del sólido donde

queda aislado en huecos. La posterior evaporación de este líquido interno y su difusión hacia el exterior es lo que provoca un secado completo del gel (**figura 2**).

Cuando esta evaporación ocurre en condiciones ambientales, se obtiene un *xerogel*. En cambio, cuando la supresión de esta fase se lleva a cabo operando en condiciones hipercríticas, se obtiene un *aerogel* [14,15].

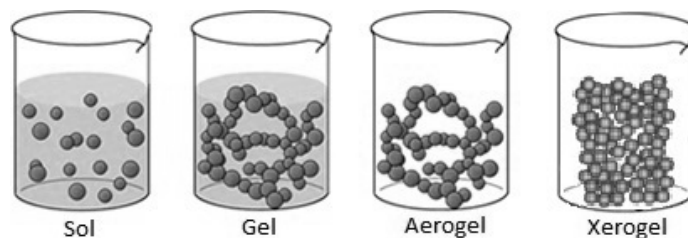


Figura 2: Diferencias estructurales entre Sol, Gel, Aerogel y Xerogel.

5. Aglutinación.

En esta etapa se produce un aumento de la densidad del material, regida por la energía superficial, para eliminar los poros que existen en la red del gel. La temperatura más adecuada a la que se produce este proceso depende del tamaño de los poros, el grado de conexión de estos y el área superficial del gel. El material obtenido tras esta etapa se conoce como “gel cocido” y equivale a un material cerámico preparado por métodos convencionales.

Tras haber hablado sobre la síntesis general de un material sol-gel, en este Trabajo de Fin de Grado la técnica utilizada para sintetizar este tipo de material denominado **Sonogel** incluye la utilización de ultrasonidos, ampliamente estudiada por dos grupos de investigación, pertenecientes a los departamentos de Química Analítica y Física de la Materia Condensada de la Universidad de Cádiz y que ha dado lugar a numerosos trabajos de investigación de gran relevancia [6,16–20] .

En general, al aplicar ultrasonidos a sistemas inmiscibles (por ejemplo, alcóxido-agua), se generan emulsiones extremadamente finas, en las cuales las superficies de contacto entre ambas fases aumentan notablemente, facilitando así el intercambio de moléculas entre ellas. La aplicación de ultrasonidos de alta potencia a la mezcla precursora alcóxido-agua, en presencia de un catalizador ácido sin utilización de disolvente, reduce drásticamente el tiempo necesario para que se produzca la hidrólisis del agua obteniéndose una única fase. Este método proporciona materiales con características especiales denominados **sonogeles** [4], que pueden ser modificados fácilmente en su etapa sonosol.

3.2 Nanomateriales: el Nanocarbon

La comunidad científica aún no ha dado una definición precisa de los nanomateriales, pero todos afirman que se caracterizan por su pequeño tamaño, medido en nanómetros (millonésima parte de un milímetro). Existen materiales de tamaño nanométrico (**figura 3**) en la naturaleza y pueden ser sintetizados a partir de una amplia variedad de productos, tales como carbono, sales metálicas, etc. ;

pero todas estos materiales deben poseer un tamaño igual o inferior a 100 nm en al menos una de sus dimensiones [21,22].

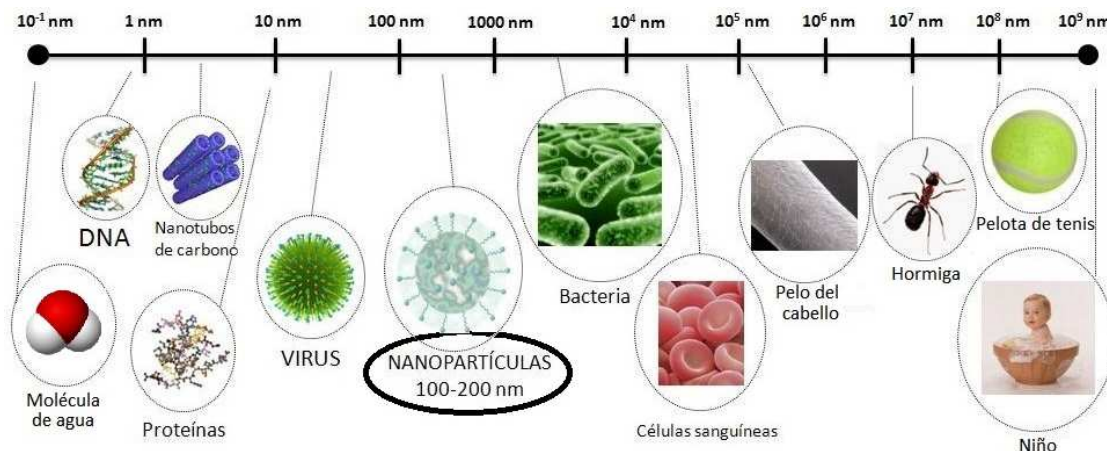


Figura 3: Escala picométrica, nanométrica y micrométrica

Existen diversas formas de clasificar a los nanomateriales. Una de ellas es la mostrada en la **figura 4**, donde se diferencian cuatro tipos dependiendo del número de dimensiones que posean fuera de la escala nanométrica (<100 nm) [22,23]. Estos tipos, ordenados de menor a mayor número de dimensiones fuera de este rango, son:

- (a) **Nanopartículas:** Materiales en el que todas sus dimensiones se miden en la nanoescala. Por ello también se les conoce como materiales 0D. Las nanopartículas pueden ser amorfas o cristalinas, monocristalinas o policristalinas, estar compuestas de elementos de uno o varios elementos químicos, existir individualmente o incorporadas a una matriz, ser metálicas, de cerámicas, o poliméricas.
- (b) **Nanofibras, nanotubos y nanovarillas:** También conocidos como nanomateriales 1D al poseer una dimensión fuera de la nanoescala. Esto les lleva a adquirir la forma de fibra o tubo. Pueden ser amorfos o cristalinos, monocristalinos o policristalinos, químicamente puros o impuros, materiales independientes o integrados en el interior de otro medio, metálicos, cerámicos o poliméricos.
- (c) **Películas, placas y redes:** También conocidas como nanomateriales 2D al poseer dos dimensiones fuera de la nanoescala. Pueden ser amorfas o cristalinas, compuestas por varias especies químicas, utilizadas como monocapa o multicapa, depositadas sobre un sustrato, integradas una matriz que las aglutina, metálicas, cerámicas o poliméricas.
- (d) **Nanomateriales 3D:** Se caracterizan por poseer sus tres dimensiones por encima de 100nm pero presentan una estructura nanocristalina que les transfiere propiedades propias de los nanomateriales. Respecto a dicha estructura nanocristalina, ésta puede contener dispersiones de nanopartículas, haces de nanotubos, así como múltiples nanocapas.

Magdalena García Romero

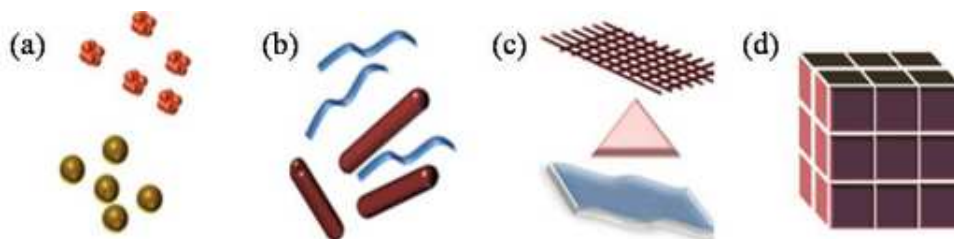


Figura 4: Clasificación de Nanomateriales en (a) nanopartículas 0D (esferas y clusters), (b) nanofibras, nanotubos, nanovarillas de 1D, (c) películas, placas y redes de 2D, (d) nanomateriales de 3D [23]

Como se ha mencionado anteriormente, su tamaño nanométrico les dota de características propias, que no obedecen completamente ni a las leyes de la química cuántica ni a las de la física clásica. Por ello, se han convertido en objeto de un gran número de investigaciones dada su elevada importancia científica y tecnológica. La ciencia que estudia los nanomateriales, la Nanotecnología, comenzó su desarrollo a partir de las propuestas de Richard Feynman, quien es considerado el padre de la "nanociencia", premio Nobel de Física en 1959 [25].

Las principales características por las cuales los nanomateriales cogen importancia con el paso del tiempo se pueden resumir estudiando sus propiedades físicas y químicas descritas en la **tabla 1** [26,27]:

Tabla 1: Propiedades físicas y químicas de los nanomateriales

PROPIEDADES FÍSICAS	PROPIEDADES QUÍMICAS
Tamaño, superficie específica y relación anchura/altura	Estructura molecular
Distribución de tamaño	Composición, tanto la pureza como las impurezas o aditivos
Fácil disolución	Sólido, líquido o gas
Estructura cristalina con defectos	Química de superficies

Es de esperar que con la incorporación del Nanocarbon como nanomaterial en la fabricación de electrodos Sonogel se aumenta la superficie específica de dichos dispositivos, así como se mejore en cierto modo el funcionamiento de los dispositivos electroquímicos de los que forman parte.

3.3 Técnicas de caracterización electroquímica

La voltamperometría se aplica en diversos campos, tales como el análisis de procesos redox, procesos de adsorción sobre superficies, mecanismos de transferencia de electrones en superficies de electrodos químicamente modificados, etc [28]. La voltamperometría se basa en aplicar una señal de excitación a un electrodo de trabajo situado en una celda electroquímica que contiene un medio electrolítico. Dicha señal es, sencillamente, un potencial variable y la respuesta del electrodo ante esta excitación es una intensidad de corriente determinada. En función del tipo de señal de excitación, se originan las diferentes técnicas voltamperométricas.

3.3.1 Voltamperometría cíclica (CV)

La aplicación principal de la voltamperometría cíclica (CV) es como herramienta para estudios básicos y diagnósticos que proporcionan información cualitativa sobre procesos de transferencia de electrones en diversas condiciones. Es quizás la técnica electroquímica más versátil para el estudio de especies electroactivas. También se puede estudiar el comportamiento reversible o irreversible de un par redox, así como determinar el número de electrones transferidos en una oxidación o reducción, el tipo de mecanismo de reacción, etc. De ahí que su uso se haya extendido a diferentes campos como la química inorgánica, analítica, orgánica, bioquímica, entre otros [29,30]. Además, esta técnica posibilita evaluar el comportamiento electroquímico de un electrodo en desarrollo, estudiando parámetros como su capacidad observada o el efecto de la doble capa, caso que se presenta en el desarrollo de este Trabajo de Fin de Grado.

3.3.2 Voltamperometría diferencial de impulsos (DPV)

Muchas de las limitaciones de la voltamperometría tradicional de barrido lineal fueron eliminadas con el perfeccionamiento de los métodos de pulsos dentro de los cuales destacan dos técnicas importantes: la voltamperometría diferencial de impulsos (DPV) y la voltamperometría de onda cuadrada (SWV). La idea en la que se apoyan todos los métodos voltamperométricos de pulsos es medir la corriente en el momento en el que sea grande la diferencia entre la curva faradaica deseada y la corriente de carga que interfiere [4,29,30]. En relación a este Trabajo de Fin de Grado la técnica escogida fue la DPV, debido a que posee una sensibilidad elevada y adecuada para estudiar tanto sistemas electroquímicos reversibles como sistemas irreversibles.

3.4 Técnicas de caracterización estructural

Al tratarse de un nuevo material para la fabricación de electrodos, resulta interesante caracterizar la superficie y la estructura química de los electrodos desarrollados. Para ello, se ensayaron las técnicas de microscopía de fuerza atómica (AFM) como técnica no destructiva y espectroscopía infrarroja (FTIR), debido a la imposibilidad de disponer de otras técnicas de los Servicios Centrales de Ciencia y Tecnología de la Facultad de Ciencias de la UCA por obras.

3.4.1 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Los microscopios de fuerza atómica son un tipo de microscopio con sonda de barrido de proximidad, los cuales proporcionan imágenes de muy alta resolución de diferentes propiedades de la muestra. Todos estos microscopios trabajan midiendo una propiedad local, tales como altura, absorción, o magnetismo, con una sonda o punta situada muy cerca de la muestra. En el caso del AFM, la señal recogida es la fuerza originada por la interacción entre los átomos de la punta y los átomos de la superficie de la muestra, fuertemente dependiente de la distancia que se registra a lo largo del barrido de la superficie. Este es el origen del nombre del instrumento. La punta interacciona con la

Magdalena García Romero

superficie a través de fuerzas atractivas y repulsivas de distinta índole, según sean los detalles de la situación. La fuerza resultante puede incluir fuerzas de Van der Waals, fuerzas capilares, interacciones químicas, fuerzas electrostáticas, fuerzas magnéticas, fuerzas de solvatación, etc, y se mide a través de la deformación de la micropalanca o cantiléver. Podemos imaginar que el cantiléver se comporta como un pequeño muelle que se estira o encoje cuando es sometido a una fuerza. De acuerdo con la ley de Hooke, la deformación del muelle es proporcional a la fuerza que se ejerce sobre él y a la constante del muelle, indicador de su dureza. Por tanto, se mide la deformación del muelle de la palanca detectando con un fotodiodo la posición de un láser reflejado sobre su superficie, tal y como se ilustra en la **figura 5** [31,32].

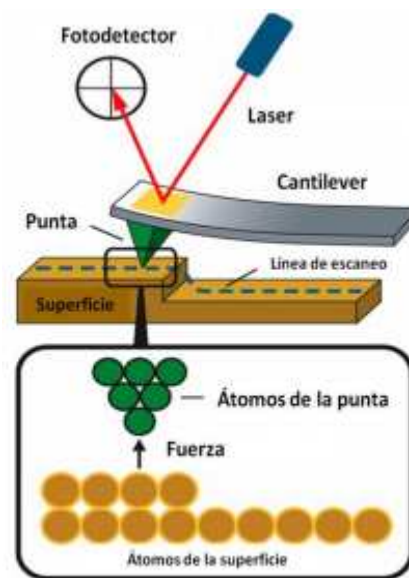


Figura 5: Detección de la posición del cantiléver mediante un láser y un fotodiodo [32]

3.4.2 Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

La radiación infrarroja fue descubierta en el año 1800 por William Herschel, quien ocupaba el cargo de astrólogo del rey en Inglaterra. La espectroscopía infrarroja (IR) estudia la interacción entre la materia y dicha radiación, la cual corresponde a la región del espectro electromagnético que abarca las longitudes de onda entre 0.7 y 1000 μm . Es sensible a la presencia de grupos funcionales en una molécula, es decir, fragmentos estructurales con propiedades químicas comunes. La característica principal de la espectroscopía IR es que permite identificar especies químicas a través de la determinación de la frecuencia (número de onda) a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro IR. Esta espectroscopía presenta importantes ventajas como técnicas analítica. Permite analizar muestras en cualquier estado de agregación, sólido, líquido o gas. Es una técnica sencilla, rápida y de una alta sensibilidad. Entre sus desventajas, la principal es que una muestra debe poseer enlaces químicos para que presente un espectro IR. Por ello, ni los átomos ni los iones monoatómicos absorben radiación IR. Tampoco pueden detectarse moléculas diatómicas homonucleares. También presenta limitaciones el análisis de mezclas complejas y de disoluciones acuosas (ya que el agua absorbe fuertemente este tipo de radiación).

Aun así, esta técnica, al igual que las anteriormente descritas, han sido incorporadas en el estudio de la caracterización de algunas muestras de Sonogel-Nanocarbon debido a que en estudios anteriores realizados al Sonogel y al Sonogel-Carbono fueron empleadas como técnicas complementarias [3,4,11,16,18,20,33].

4. OBJETIVOS

El objetivo principal del presente trabajo consiste en llevar a cabo un estudio preliminar encaminado al desarrollo de un nuevo material de electrodo que pueda servir en un futuro como (bio)sensor electroquímico. La fabricación del mismo se basa en el proceso de obtención del material Sonogel-Carbono pero incorporando Nanocarbon, en lugar de grafito, como nanomaterial conductor modificante masivo. La idea principal consiste en averiguar si el tamaño nanométrico de las partículas de carbono proporciona alguna mejora respecto a los materiales anteriores en cuanto a su empleo como transductor de electrodo.

Para ello, nos apoyamos en los siguientes objetivos específicos:

- Realizar un estudio sobre su preparación, donde se obtengan unos primeros resultados sobre la viabilidad de su síntesis variando las proporciones de Nanocarbon a la hora de introducirlo en la matriz del Sonosol sintetizado, manteniendo las proporciones de precursor y ácido constantes.
- Realizar una caracterización electroquímica, usando las técnicas de voltamperometría cíclica y voltamperometría diferencial de impulsos, para evaluar el comportamiento electroquímico de las diferentes configuraciones de electrodos obtenidas y su sensibilidad en la detección de analitos electroactivos.
- Realizar una caracterización superficial y estructural del material utilizando la microscopía de fuerza atómica y la espectroscopía infrarroja.

5. MATERIALES Y MÉTODOS

5.1 Material e instrumentación

5.1.1 Materiales: Los materiales empleados en la fase experimental de este trabajo son los siguientes:

- Micropipetas graduables de: 0.5-10 μL , 10-100 μL y 200-1000 μL .
- Pipetas graduadas de 5 y 25 mL.
- Pipetas Pasteur.
- Vasos de precipitados: 25, 50, 100 y 1000 mL.
- Embudos y matraces aforados de 25 mL y 1000 mL.
- Imanes.
- Pesafiltros.
- Tubos capilares 1.55x70 mm.
- Espátulas.
- Papel de pulido (Waterproof *Silicon Carbide Paper*) de grano fino P#1200 de Struers.
- Electrodo de referencia de Ag/AgCl.

5.1.2 Aparatos: A continuación se exponen los aparatos utilizados en la fase experimental de este trabajo:

- Para la síntesis del Sonosol, se usó un generador de ultrasonidos de alta potencia 600-W SONICATOR 3000, Misonix, con una punta de titanio de 13 mm.
- Para realizar las pesadas de los reactivos sólidos necesarios se usó una balanza analítica Mettler modelo AE420, de dos campos (40 g, detección hasta 0.01 mg y 200 g, detección hasta 0.1 mg).
- Para medir el pH de las disoluciones reguladoras preparadas se usó un pH-metro digital CRISON con sensor de temperatura.
- Para someter a agitación una disolución se usó un agitador magnético Agimatic-N de Selecta.
- Para insonar agua Milli-Q® para disolver ácido ascórbico se usó un baño de ultrasonidos de Selecta.
- Para realizar las medidas electroquímicas se usó un equipo potenciostato/galvanostato Autolab® PGSTAT12 de Eco Chemie conectado a un ordenador personal y a un módulo Stand VA 663 de Metrohm donde se insertan el electrodo de trabajo, el electrodo de referencia (Ag/AgCl) y el electrodo auxiliar (varilla de platino). El software utilizado para el control del sistema y adquisición de datos es el GPES, instalado en un PC con el sistema operativo Windows XP.
- Para realizar la caracterización topográfica de muestras de Sonogel-Nanocarbon se usó un microscopio de fuerza atómica Dulcinea (AFM) de la casa Nanotec Electronica, S.L. El software utilizado para la medición y el registro de datos fue el Scanning Probe Microscopy "WSxM 5.0".

Magdalena García Romero

- Para realizar la caracterización estructural de muestras de Sonogel-Nanocarbon se usó un espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier FTIR-8400S de Shimadzu Corporation. El software utilizado para la medición y el registro de datos fue el Shimadzu IR Solution.

5.1.3 Reactivos y disolventes empleados: En la **tabla 2** se exponen los reactivos y disolventes empleados en la fase experimental de este trabajo, indicando su grado de pureza, casa comercial y uso dado:

Tabla 2: Lista de reactivos y disolventes empleados

ESPECIE	PUREZA	CASA COMERCIAL	USO
Ácido acético (AcH)	99.5-100.5%	Panreac	Disolución reguladora
Ácido fosfórico (H_3PO_4)	85-88%	Panreac	Disolución reguladora
Ácido bórico (H_3BO_3)	99.5-100.5%	Panreac	Disolución reguladora
Hidróxido sódico (NaOH)	98-100.5%	Panreac	Disolución reguladora
Hidrogenofosfato de dipotasio anhidro (K_2HPO_4)	98.0-100.5%	Panreac	Disolución reguladora
Dihidrogenofosfato de potasio (KH_2PO_4)	Para análisis	MERCK	Disolución reguladora
Trimetoximetilsilano (MTMOS)	Para síntesis	MERCK	Síntesis Sonogel
HCl	Suprapur al 30%	MERCK	Síntesis Sonogel
Nanocarbon	$\geq 99.0\%$	Sigma-Aldrich	Síntesis Sonogel
Ferrocianuro de potasio trihidrato [$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$]	$\geq 99.5\%$	Fluka	Analito de prueba
Ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$)	$\geq 99.0\%$	Sigma-Aldrich	Analito de interés
Etanol de lavado	-	Alcoholes del sur	Disolvente
Acetona	-	Alcoholes del sur	Disolvente
Agua Milli-Q®	Ultrapura	Millipore	Disolvente

5.2 Preparación de disoluciones

A continuación se explica paso a paso el procedimiento seguido a la hora de elaborar las distintas disoluciones reguladoras utilizadas posteriormente en las técnicas electroquímicas:

5.2.1 Disolución reguladora universal Britton-Robinson (B.R.) a pH 4: Con ayuda de una pipeta graduada de 5 mL, se mezclan 2.3 mL de AcH y 2.7 mL de H_3PO_4 en un matraz aforado de 1 litro. Además, se pesan 2.48 g de H_3BO_3 y se disuelven en un vaso de precipitados de 100 mL con agua

destilada. Esto se añade al matraz aforado anterior y se enrasa con agua Milli-Q®. Seguidamente, se trasvasa a un vaso de precipitados de 1 L y midiendo el pH de la disolución en continuo con el uso de un pH-metro, se va añadiendo NaOH hasta alcanzar un pH de 4.

5.2.2 Disolución reguladora de fosfato (PBS) a pH 6.9: Se pesan 3.47 g de KH_2PO_4 y 4.29 g de K_2HPO_4 , se disuelven en agua Milli-Q® y se enrasa hasta 1 L con agua Milli-Q®. El valor de pH obtenido sin modificaciones para la disolución reguladora es de 6.9.

5.3 Preparación de electrodos Sonogel-Nanocarbon

El método utilizado en este trabajo para la elaboración de electrodos ha sido optimizado por el grupo de investigación de Instrumentación y Ciencias Ambientales del Departamento de Química Analítica de la Universidad de Cádiz [16] y consiste en los siguientes pasos (ver **figura 6**):

- **Paso 1 (adición de los precursores):** en un pesafiltros de vidrio se adicionan 500 μL de MTMOS y 100 μL de HCl 0.2 N pudiéndose observar una separación de fases.
- **Paso 2 (insonación):** con el pesafiltros colocado en el interior de una camisa de agua se comienza con la insonación de la mezcla. Para ello, previamente la sonda debe ser tratada con el programa de limpieza, sumergiéndola en etanol. Posteriormente, tras secar la punta de la sonda, esta se introduce al menos 1 mm en el seno de la mezcla, procurando que no toque la superficie del pesafiltros para así evitar roturas. Se cierra la caja de insonorización de la sonda y se comienza con el proceso (40 % de amplitud durante 10 segundos). Se observa un cambio en el color de la mezcla y en el sonido de insonación durante el proceso (se ha producido la cavitación). Al finalizar, se obtiene una única fase homogénea que constituye el sol (desencadenamiento de la hidrólisis).
- **Pasos 3 y 4 (adición del Nanocarbon y homogeneización):** Con ayuda de un pesasustancias se añade al pesafiltros, que contiene el sol, la cantidad de Nanocarbon establecida en cada ensayo. El sol obtenido junto con el Nanocarbon adicionado se homogenizan con ayuda de una espátula adquiriendo una textura pastosa (Sonosol más Nanocarbon).
- **Paso 5 (relleno de capilares):** la pasta obtenida tras la homogeneización se usa mayoritariamente para rellenar capilares. El proceso consiste en rotar el capilar en ambos sentidos con respecto a su eje vertical, al mismo tiempo que se realiza la inserción en la pasta.
- **Paso 6 (compactación):** una vez relleno el capilar unos centímetros, con ayuda de un cable pelado y una placa petri pequeña se compacta el interior, dejando un poco de la pasta compactada en el exterior de uno de los extremos del capilar para su posterior pulido.
- **Paso 7 (secado):** se colocan los capilares rellenos y compactados sobre un trozo de corcho dejándolos secar durante un período de al menos 24 horas.

Magdalena García Romero

- **Paso 8 (pulido):** una vez esperado el tiempo de secado, se pulen los extremos por los que se dejó asomada la pasta uno a uno con ayuda de papel de pulido (*Waterproof Silicon Carbide Paper*) de grano fino P#1200 de Struers realizando movimientos circulares en ambas direcciones.

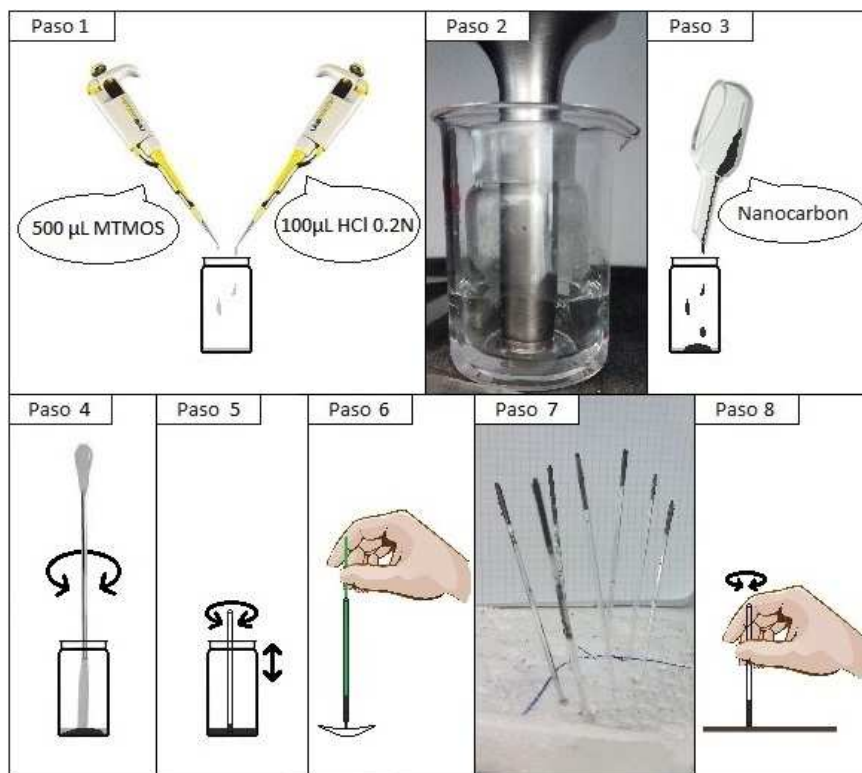


Figura 6: Esquema para la elaboración de electrodos Sonogel-Nanocarbon

5.4 Estudios de caracterización electroquímica

Como el objetivo principal de este trabajo consiste en el desarrollo de un nuevo dispositivo electroquímico, se hace necesario llevar a cabo una caracterización electroquímica del mismo. Para comprobar la viabilidad de dichos dispositivos se han realizado diversos estudios electroquímicos con las técnicas de voltamperometría cíclica (CV) y voltamperometría diferencial de impulsos (DPV), cuya metodología seguida se describe a continuación [4].

5.4.1 Voltamperometría cíclica (CV)

Tal y como se comentó en la introducción, los estudios realizados mediante esta técnica electroquímica permiten evaluar aspectos del comportamiento electroquímico de los electrodos fabricados con las distintas cantidades de Nanocarbon probadas, tanto en lo que se refiere a la señal propia del electrodo (rango de electroactividad, intensidad de corriente no faradaica o de carga que presenta en un determinado medio electrolítico, etc.), como en presencia de algún tipo de analito. Por ello, se llevaron a cabo ensayos a distintas velocidades de barrido en 2 disoluciones reguladoras a distinto pH, tanto en ausencia como en presencia de analito. Se realizaron determinaciones con ferrocianuro de potasio trihidrato a una concentración en celda de 10mM como analito de prueba. La

elección de la siguiente metodología se realiza teniendo en cuenta los trabajos llevados a cabo anteriormente por el grupo de investigación [8].

Los estudios realizados mediante esta técnica electroquímica fueron los siguientes:

➤ Estudio de la capacidad observada y capacidad de la doble capa

La capacidad de un electrodo es un parámetro que da una idea acerca de la cantidad de carga eléctrica que se almacena en un electrodo a un potencial dado. Corresponde a la corriente no faradaica, es decir, la cantidad de carga que no se utiliza para oxidar o reducir una especie electroactiva del medio [34]. Para evaluar el comportamiento de los electrodos sintetizados, se llevaron a cabo voltamperogramas cíclicos en la disolución reguladora universal BR a pH 4 y en la disolución reguladora de fosfato a pH 6.9. Además de obtener los valores correspondientes a la *capacidad observada* o *experimental*, también se han calculado los valores correspondientes para la llamada *capacidad de la doble capa*.

La capacidad observada se calcula mediante la expresión $C_{obs}=i/v$, siendo i la densidad de corriente anódica y catódica media en valor absoluto y v la velocidad de barrido [35]. En la expresión anterior, no se emplearon todos los puntos intensidad/potencial del voltamperograma cíclico, sino que se eliminaron las zonas del registro de las intensidades faradaicas debidas a las descargas del fondo.

Para el cálculo de la capacidad de la doble capa (C_{DL}) se calculan la pendiente de la línea de regresión obtenida al representar los valores medios en valor absoluto de las densidades de corriente anódica y catódica a diferentes velocidades de barrido frente a los valores de velocidades de barrido correspondientes. Para ello, con ayuda de un potenciostato/galvanostato Autolab® PGSTAT12 de Eco Chemie conectado a un ordenador personal y a un módulo Stand VA 663 de Metrohm (figura 7), que posibilita la utilización de una celda electroquímica, se introducen 25 mL de la disolución reguladora escogida en dicha celda, y se conectan los 3 electrodos necesarios -referencia (Ag/AgCl), auxiliar (varilla de platino) y trabajo escogido-. Se realizan medidas con el software GPES para el control del sistema y adquisición de datos empleando voltamperometría cíclica con los siguientes parámetros:

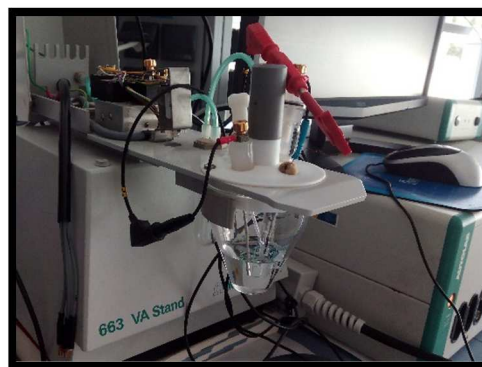


Figura 7: Celda electroquímica

- Velocidades de barrido: 10, 25, 50, 75, 100, 125, 150 y 200 mV/s.
- Rango de potenciales de -0.4 a +0.7 V.
- Nº de barridos: 3 para cada velocidad de barrido con el fin de obtener una medida estadísticamente representativa.

Las diferentes configuraciones de electrodos estudiadas fueron 300, 325, 350, 375 y 400 mg de Sonogel-Nanocarbon.

➤ Estudio del mecanismo de reacción

En una interfase electroquímica, la transferencia de carga viene acompañada de una sucesión de fenómenos elementales más o menos acoplados: el transporte de las especies reactivas desde el seno de la disolución hasta el electrodo (conocido como difusión), la adsorción de especies reactivas en la superficie del electrodo, reacciones químicas y electroquímicas interfaciales, etc [36]. Por ello, es imprescindible averiguar qué tipo de fenómeno controla el mecanismo de reacción.

Para su estudio, se utilizaron las disoluciones reguladoras Britton-Robinson de pH 4 y PBS de pH 6.9 y diversos electrodos Sonogel-Nanocarbon con las configuraciones descritas en el apartado 5.3.

La metodología seguida en este caso fue la misma que para el estudio de la capacidad observada de los electrodos salvo que en la disolución reguladora debe incluirse ferrocianuro como analito.

La concentración en celda de ferrocianuro escogida para esta experiencia es 10 mM. Para ello, se prepara una disolución pesando la cantidad necesaria de ferrocianuro para que en 25mL de disolución reguladora haya esa concentración. La cantidad de ferrocianuro calculada es de 0.1056 g. Se enrasa el matraz usando como disolvente una disolución reguladora de las señaladas anteriormente (Britton-Robinson a pH=4 o PBS a pH=6.9). Una vez disuelto, se trasvasa a la celda electroquímica, se conectan todos los electrodos y se deja pasar una corriente de N_2 durante unos 5 minutos con el fin de homogeneizar la disolución.

Para la determinación de las intensidades y potenciales de pico anódico y catódico se siguió el criterio expuesto en la **figura 8**:

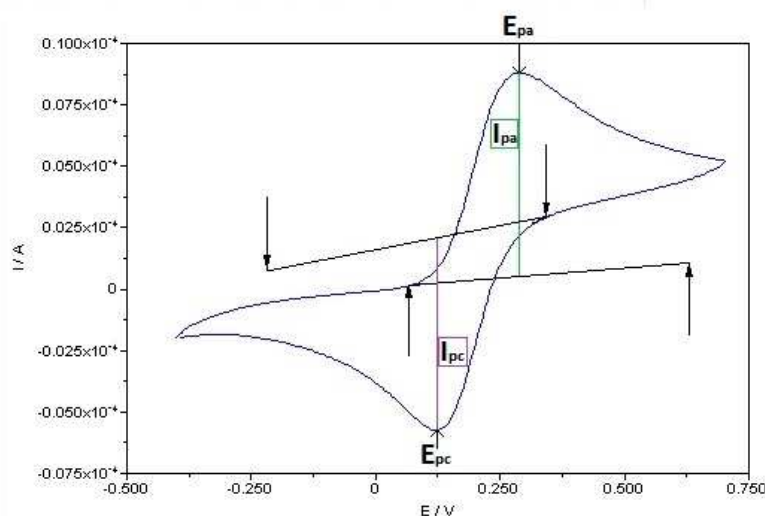


Figura 8: Ejemplo de voltamperograma en presencia de Ferrocianuro 10 mM. Criterio seguido para la determinar las intensidades y los potenciales de pico

5.4.2 Voltamperometría diferencial de impulsos (DPV)

Se llevaron a cabo ensayos empleando voltamperometría diferencial de impulsos (DPV) con tres de los cinco tipos de electrodos sintetizados, realizando las medidas en disolución reguladora de fosfato de pH 6.9. De cada tipo de electrodo utilizado se escogieron tres para poder hacer un estudio de **reproducibilidad**. Como analito de prueba se empleó el ácido ascórbico:

- Para preparar la disolución de este compuesto, se introduce en un baño de ultrasonidos un vaso de precipitados de 50 mL con agua Milli-Q® durante 15 minutos. El hecho de insonar el agua tiene como finalidad evitar la oxidación del compuesto, ya que el ascórbico tiene una gran capacidad antioxidante.
- Se pesaron 1.1007 g de ácido ascórbico para disolverlo en 25 mL del agua insonada previamente.
- Se introdujeron 25 mL de la disolución reguladora PBS en la celda electroquímica bajo un flujo de N₂ durante 3 minutos.
- Tras finalizar el flujo de N₂, se realizaron 3 barridos sin adicionar analito para obtener la señal de fondo del electrodo escogido y posteriormente se fueron realizando adiciones de la disolución de ácido ascórbico antes descrita según la **tabla 3**:

Tabla 3: Adiciones de ácido ascórbico para la DPV

ADICIONES	CONCENTRACIÓN APROX EN CELDA DE ÁCIDO ASCÓRBICO (M)
1 µL	1.00×10 ⁻⁵
4 µL	5.00×10 ⁻⁵
5 µL	1.00×10 ⁻⁴
40 µL	5.00×10 ⁻⁴
50 µL	1.00×10 ⁻³
50 µL	1.50×10 ⁻³
50 µL	2.00×10 ⁻³
50 µL	2.50×10 ⁻³
50 µL	2.85×10 ⁻³
50 µL	3.20×10 ⁻³

El volumen total de disolución de ácido ascórbico adicionado a la celda es de 350 µL.

- Para cada adición también se realizaron 3 barridos para poder realizar un estudio de **repetibilidad** a cada electrodo. Los parámetros de medida utilizados en todos los barridos en este método fueron los siguientes:

- ✓ Tiempo del intervalo: 0.4 s
- ✓ Potencial de paso: 16 mV
- ✓ Amplitud de modulación: 100 mV
- ✓ Velocidad de barrido: 50 mV/s
- ✓ Rango de potenciales de -0.5 V a 0.7 V

Con las conclusiones obtenidas tras la utilización de las técnicas electroquímicas se escogieron las configuraciones de Sonogel-Nanocarbon que mejores resultados obtuvieron para la posterior realización de la caracterización estructural.

5.5 Estudios de caracterización estructural

Para la caracterización estructural y superficial del Sonogel-Nanocarbon se hizo uso de la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y la Espectroscopía Infrarroja (FTIR), anteriormente descritas en el punto 3.4 de la introducción. Ambos equipos fueron proporcionados por el grupo de investigación Tamices Moleculares y otros Nanomateriales (TEP-243) de la Universidad de Cádiz. Quedan pendientes para futuros estudios los análisis del material mediante SEM y DRX, así como alguna técnica de fisisorción para determinar el tamaño de los poros.

5.5.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Mediante la utilización de la Microscopía de Fuerza Atómica se busca una caracterización morfológica de la superficie de las muestras de Sonogel-Nanocarbon elaboradas en este Trabajo. Con ello, se pretende obtener una primera idea sobre la rugosidad, porosidad y/o textura de este nuevo material.

Para ello, los parámetros más empleados para medir la rugosidad de una superficie son R_a y R_{rms} . Sin embargo estos parámetros dependen del tamaño de muestreo y no pueden ser consideradas como propiedades de una superficie debido a que son insensibles a la diferenciación de picos, valles o poros ya que dos superficies con rugosidades diferentes pueden corresponder a un mismo valor de R_a y R_{rms} . Por tanto, para complementarlos se hace uso de los parámetros S_{sk} y S_{ku} descritos a continuación [37,38]:

✓ Rugosidad media (R_a): representa la rugosidad media de una superficie 3D. Matemáticamente se calcula con la siguiente expresión:

$$R_a = \frac{1}{A} \iint_A |Z(x,y)| dx dy$$

✓ Rugosidad cuadrática media (R_{rms}): representa la raíz cuadrada de la rugosidad media de una superficie 3D. Matemáticamente se calcula con la siguiente expresión:

Magdalena García Romero

$$R_{rms} = \sqrt{\iint_a (Z(x,y))^2 dx dy}$$

✓ Asimetría de la superficie (S_{sk}): representa el grado de simetría de las alturas de la superficie sobre el plano medio. S_{sk} es útil en la especificación de las superficies mates y seguimiento para diferentes tipos de condiciones de desgaste. Matemáticamente se calcula con la siguiente expresión:

$$S_{sk} = \frac{1}{S_q^3} \iint_a (Z(x,y))^3 dx dy$$

✓ Superficie de curtosis (S_{ku}): S_{ku} es útil para indicar la presencia de cualquiera de pico o valle defectos que pueden ocurrir en una superficie. Matemáticamente se calcula con la siguiente expresión:

$$S_{ku} = \frac{1}{S_q^4} \iint_a (Z(x,y))^4 dx dy$$

Además, se estudiaron los perfiles de las muestras analizadas para obtener una idea sobre el rango de tamaños de la superficie.

Se analizaron mediante Microscopía de Fuerza Atómica dos muestras de Sonogel-Nanocarbon con el fin de obtener una primera idea sobre la superficie de estos nuevos materiales. Las muestras a analizar se prepararon colocando el material antes de que se compactara y secara el Sonogel-Nanocarbon sobre una superficie cilíndrica con unos milímetros de altura, tal y como se muestra en la **figura 9**, para fabricar monolitos con forma de botones una vez secados al aire.



Figura 9: Monolitos en forma de botón de 350 y 375 mg Sonogel-Nanocarbon

El equipo utilizado fue el microscopio de fuerza atómica Dulcinea (AFM) de la casa Nanotec Electronica, S.L. junto con el software Scanning Probe Microscopy "WSxM 5.0" instalado en un PC. En general, el AFM es un instrumento bastante delicado, y necesita una preparación previa de la muestra, por lo que se pulieron la superficie a analizar de las muestras escogidas para minimizar las posibles irregularidades de las mismas y no dañar así el cantiléver o la punta.

5.5.2 Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

El espectro infrarrojo se origina por la absorción de fotones con energía correspondiente a la región del infrarrojo, que genera en una molécula una transición a un estado vibracional de mayor energía dentro del estado electrónico en que se encuentra esa especie. Consiste en una representación gráfica de la intensidad de radiación medida en función del número de ondas. A la hora de obtener los espectros que se muestran a continuación dicha intensidad fue tomada en modo transmitancia (T) que se define como la relación entre la intensidad de radiación de una determinada longitud de onda que emerge de la muestra (I) y la que esta recibe (I_0). La representación de los datos se realizó en transmitancia porcentual (% T):

$$\%T = 100 \cdot \frac{I}{I_0}$$

Por ello, la utilización de esta técnica se realiza teniendo en cuenta los datos recogidos y estudiados previamente por el grupo de investigación sobre el Sonogel y el Sonogel-Carbono [3], para así poder comparar datos y comprobar que esta nueva síntesis se corresponde a lo esperado.






Para la preparación de las “pastillas” necesarias para medir sus espectros de IR se mezclaron en proporciones aproximadas KBr:Sonogel-Nanocarbon 2:1 con ayuda de un mortero de Ágata y una espátula, y se compactaron gracias a una prensa manual. El KBr debía estar previamente unos minutos en una estufa a unos 60°C para que perdiese la máxima cantidad de agua de hidratación posible. La primera “pastilla” debe ser exclusivamente de KBr para poder realizar el blanco antes de las mediciones de las muestras. Tras registrar el blanco, se pudieron medir las “pastillas” de KBr:Sonogel-Nanocarbon 2:1.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Preparación de electrodos Sonogel-Nanocarbon

El método general de preparación de electrodos Sonogel-Nanocarbon utilizado es el anteriormente descrito en el apartado 5.3, y los ensayos y resultados obtenidos, variando las configuraciones de Nanocarbon pero manteniendo constante la mezcla MTMOS/HCl, son los expuestos en la **tabla 4**:

Tabla 4: Resultados de los ensayos en la preparación de electrodos Sonogel-Nanocarbon

CONFIGURACIONES NANOCARBON	OBSERVACIONES	IMÁGENES
250 mg	La pasta formada no solidificó. No se pudo rellenar ningún capilar.	-
300 mg	La pasta formada no gelificó inmediatamente, pero con el tiempo se compactó. Se rellenaron y compactaron pocos capilares con dificultad.	
325 mg	La pasta formada gelificó y con el tiempo se compactó. Se rellenaron capilares con facilidad, aunque a la hora de compactar era mejor esperar unos minutos.	
350 mg	La pasta formada gelificó pasado un tiempo, por lo que es preferible esperar unos minutos para poder rellenar los capilares. Se pudieron rellenar y compactar capilares.	
375 mg	La pasta formada gelificaba y con el tiempo se compactó. Se pudieron rellenar capilares. Si se espera mucho a rellenar los capilares, la pasta formada solidifica en gránulos incompresibles.	
400 mg	Se formaron aglomerados rápidamente. Fue difícil compactarlo. Se rellenaron y compactaron pocos capilares.	

De las seis configuraciones de nanocarbon probadas y descritas anteriormente para la elaboración de electrodos, se descartó la de 250 mg debido a la imposibilidad de rellenar capilares. Debido a esto, los estudios recogidos más adelante se referirán exclusivamente a los electrodos que contienen en su composición las cantidades de 300, 325, 350, 375 y 400 mg de Nanocarbon.

6.2. Resultados de la caracterización electroquímica de los electrodos Sonogel-Nanocarbon

En este apartado se recogen los resultados obtenidos tras los estudios realizados a los electrodos Sonogel-Nanocarbon de todas las configuraciones sintetizadas para llevar a cabo una primera caracterización electroquímica de estos nuevos materiales.

6.2.1 Voltamperometría cíclica (CV)

Antes de comenzar con este estudio, se probaron todas las configuraciones sintetizadas de Sonogel-Nanocarbon para corroborar que eran materiales conductores y se obtenían señal con ellos. A continuación, se seleccionaron algunos electrodos de cada configuración para estudiarlos más a fondo, tal y como se describe en el apartado 5.4.1., en la sección de *Materiales y Métodos*.

6.2.1.1 Estudio de la capacidad observada y capacidad de la doble capa

Mediante la representación gráfica de los voltamperogramas obtenidos para un electrodo de cada configuración de Sonogel-Nanocarbon, en cada disolución reguladora, a 100 mV/s (valor de velocidad que suele emplearse en la literatura como referencia), se puede tener una primera idea sobre la respuesta eléctrica que presentan estos nuevos materiales. En las **figuras 10 y 11** se observa que, en ambas disoluciones reguladoras, la configuración que parece funcionar mejor es la de 350 mg, ya que presenta diferencias muy pequeñas entre las intensidades anódicas y catódicas a lo largo de todo el rango de potenciales, siendo la de 400 mg con la que se obtiene peor señal.

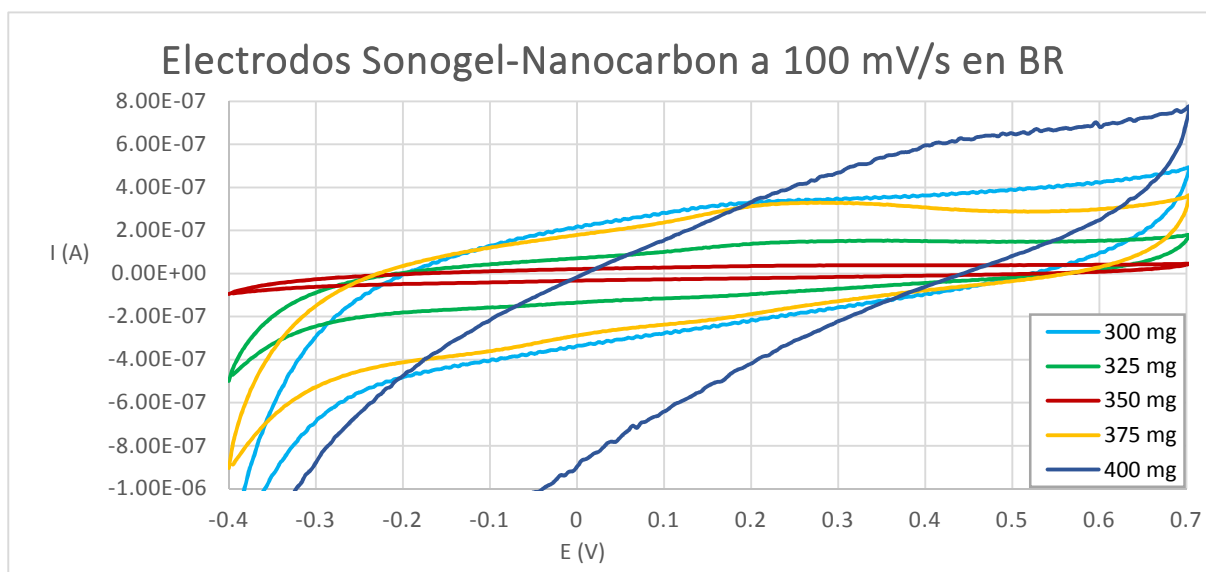


Figura 10: Voltamperogramas de las distintas configuraciones Sonogel-Nanocarbon, a 100 mV/s, en disolución reguladora Britton-Robinson a pH=4

Magdalena García Romero

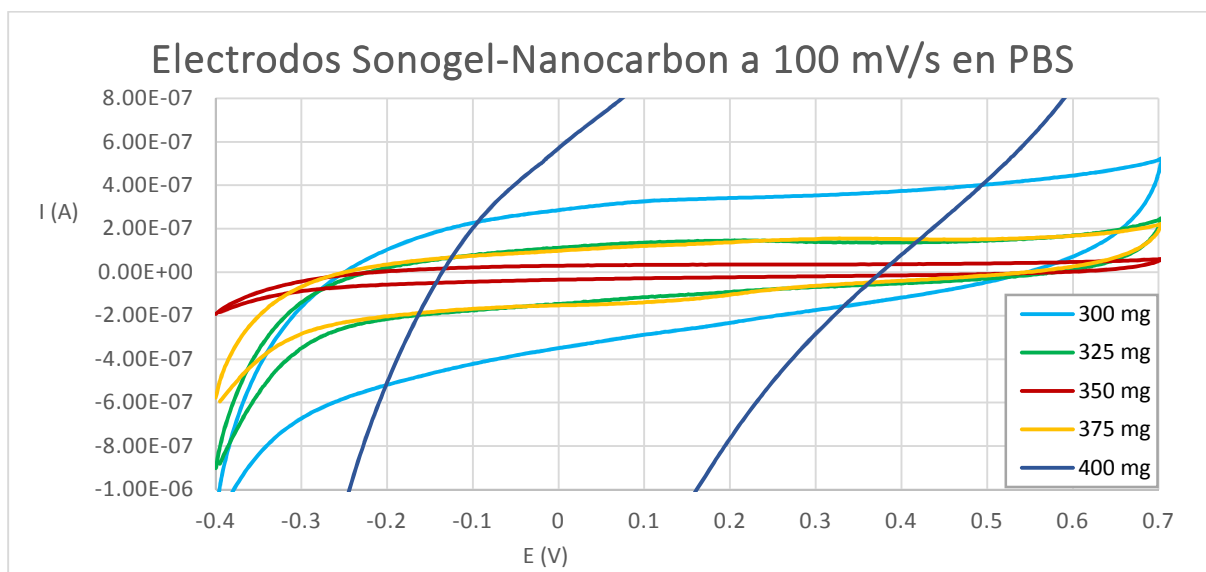


Figura 11: Voltamperogramas de las distintas configuraciones Sonogel-Nanocarbon, a 100 mV/s, en disolución reguladora de fosfato a pH=6.9

Esto significa que el material fabricado con 350 mg de Nanocarbon acumula una menor cantidad de carga que las otras configuraciones; esto nos lleva a pensar que desde el punto de vista de la capacidad observada, los dispositivos con esta configuración, deberían presentar, en general, un mejor comportamiento electroquímico.

Por otra parte, al calcular las capacidades observadas de cada configuración se observa que, tal y como se explica en el apartado 5.4.1, la capacidad observada o experimental es inversamente proporcional a la velocidad de barrido. Esto puede observarse en las **figuras 12, 13 y 14**.

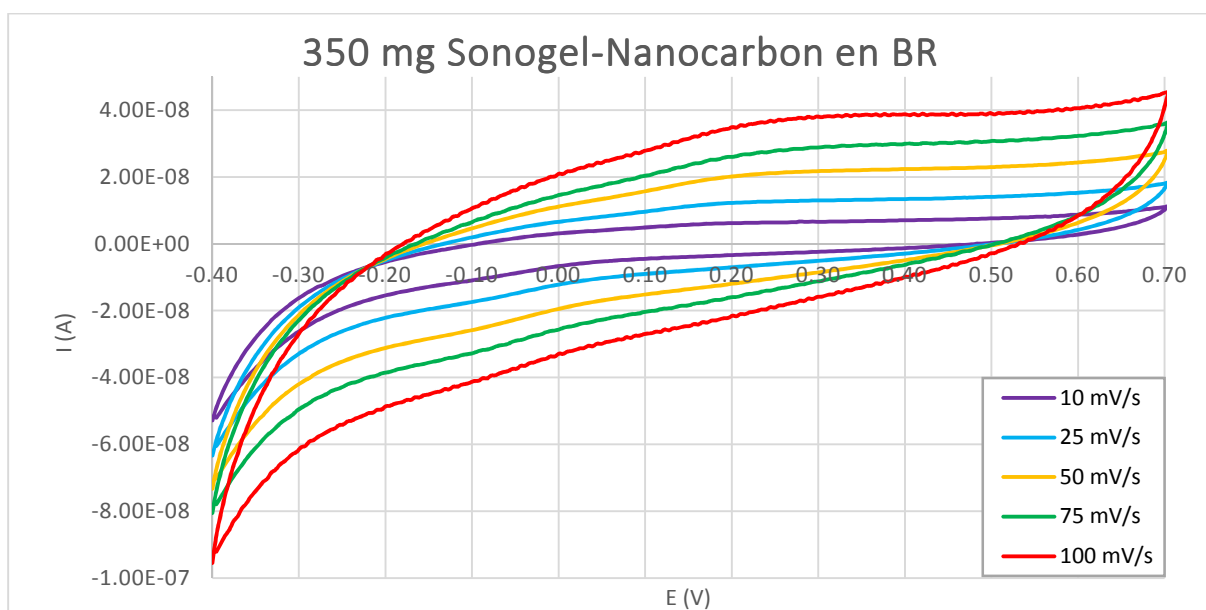


Figura 12: Voltamperogramas obtenido en BR pH=4 para un electrodo Sonogel-Nanocarbon 350 mg, a 10, 25, 50, 75 y 100 mV/s

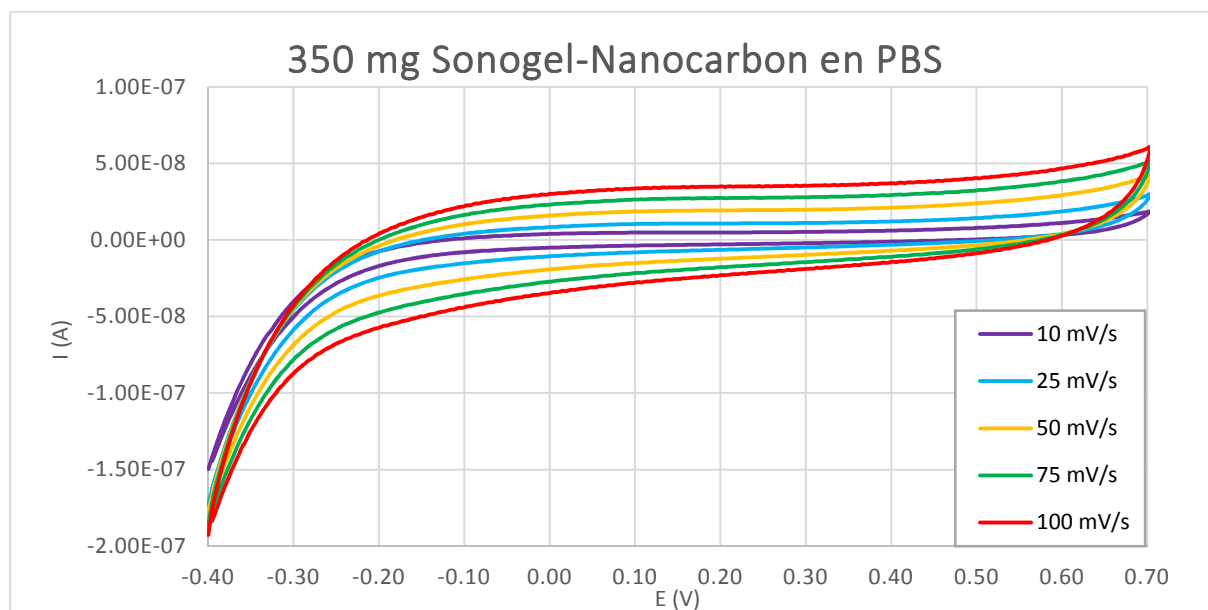


Figura 13: Voltamperogramas obtenido en PBS de un electrodo Sonogel-Nanocarbon de 350 mg, a 10, 25, 50, 75 y 100 mV/s

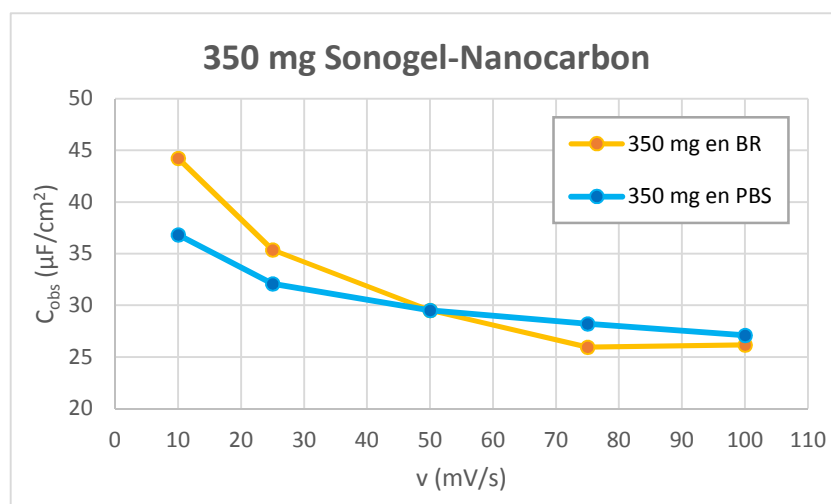


Figura 14: Capacidades observadas de la configuración 350 mg Sonogel-Nanocarbon en disoluciones a distinto pH frente a las velocidades de barrido

A continuación, en la **tabla 5**, se muestran los valores de C_{obs} , obtenidos a 100 mV/s, como velocidad de barrido de referencia, entre todas las experiencias realizadas a las diferentes configuraciones Sonogel-Nanocarbon.

Tabla 5: Valores de capacidad observada a 100 mV/s para cada configuración de Sonogel-Nanocarbon

ELECTRODOS	C_{obs} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	
	BR pH=4	PBS pH=6.9
300 mg	285.98	274.30
325 mg	103.86	116.31
350 mg	26.17	27.11
375 mg	236.42	221.60
400 mg	342.78	808.25

Magdalena García Romero

Se puede observar cómo las capacidades observadas para las distintas configuraciones de Sonogel-Nanocarbon son diferentes, siendo la configuración de 350 mg de Nanocarbon la que menores valores de capacidad presenta y la de 400 mg de Nanocarbon la que muestra valores mayores. Además, la C_{obs} de la configuración de 350 mg de Nanocarbon es muy similar a la del electrodo Sonogel-Carbono ($28 \mu F/cm^2$) [8,16].

A continuación, tras el estudio de las capacidades observadas, se procede a calcular la capacidad de la doble capa (C_{DL}), siendo esta el valor de la pendiente de la recta de regresión obtenida tras realizar el ajuste lineal a la media absoluta de las densidades de corriente anódica y catódica, a cada velocidad de barrido, frente a dichas velocidades [10,39]. Los datos se recogen en la **tabla 6** para cada valor de pH en celda utilizado.

Tabla 6: Valores de capacidad de la doble capa, coeficiente de correlación del ajuste lineal y ecuación para los electrodos Sonogel-Nanocarbon de todas las configuraciones en dos disoluciones reguladoras diferentes

ELECTRODOS	BR pH=4			PBS pH=6.9		
	C_{DC} ($\mu F/cm^2$)	Ecuación	R^2	C_{DC} ($\mu F/cm^2$)	Ecuación	R^2
300 mg	158.84	$y = 158.84x + 8.951$	0.987	170.86	$y = 170.86x + 9.353$	0.992
325 mg	96.48	$y = 96.48x + 0.986$	0.996	112.96	$y = 112.96x + 0.848$	0.990
350 mg	23.45	$y = 23.45x + 0.254$	0.996	26.02	$y = 26.02x + 0.141$	0.999
375 mg	186.57	$y = 186.57x + 16.991$	0.994	85.08	$y = 85.08x + 2.773$	0.986
400 mg	202.53	$y = 202.53x + 14.426$	0.998	399.71	$y = 399.71x + 41.043$	1.000

En este caso los valores calculados de capacidades de la doble capa están en consonancia con los valores obtenidos de capacidad observada, siendo la configuración de 350 mg de Nanocarbon la que menos valores de capacidad presenta, y las configuraciones de 300 y 400 mg de Nanocarbon las que muestran valores mayores. En la **figura 15**, se representa el cálculo gráfico de la capacidad de la doble capa para un electrodo Sonogel-Nanocarbon 350 mg, en las dos disoluciones reguladoras utilizadas a lo largo de este trabajo.

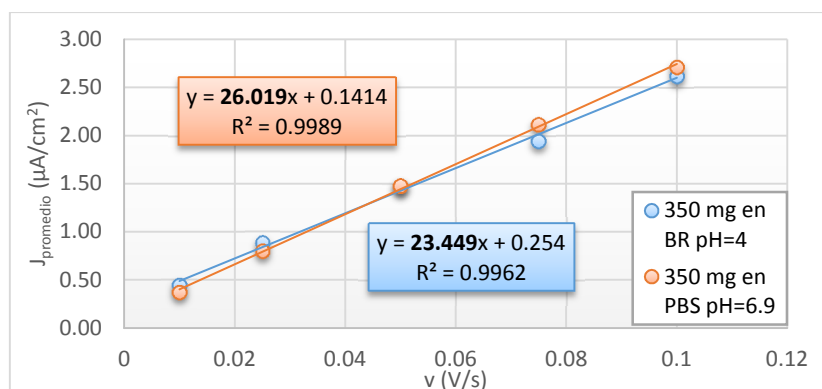
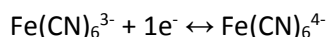


Figura 15: Representación gráfica para el cálculo de la capacidad de la doble capa de un electrodo Sonogel-Nanocarbon 350 mg a distintos valores de pH

6.2.1.2 Estudio del mecanismo de reacción

Tras estudiar las capacidades de los nuevos materiales Sonogel-Nanocarbon sintetizados, se procede con el estudio de su comportamiento como sensor electroquímico frente a un analito de prueba, el ferrocianuro de potasio ($K_4Fe(CN)_6$). El proceso redox que tiene lugar en la celda se puede resumir con la siguiente ecuación:



Con este estudio se puede obtener la siguiente información:

- Si $\Delta E_p > 0.059/n$, siendo $\Delta E_p = |E_{pc} - E_{pa}|$ y n el número de electrones implicados en la reacción (en este caso $n = 1$), el proceso redox estudiado es reversible o cuasi-reversible.
- Si el cociente entre las intensidades de corriente anódica y catódica de cada pico (I_a/I_p) es aproximadamente 1, el proceso es reversible o cuasi-reversible.
- Si solo aparece un pico anódico o catódico durante todo el barrido, el proceso estudiado es irreversible.
- De acuerdo con los valores obtenidos de la pendiente de la recta de ajuste al representar $\log(I_{pa})$ frente a $\log(v)$:
 - ✓ Si la pendiente obtenida se encuentra entre 0.2 y 0.6, el proceso está controlado preferentemente por un mecanismo de difusión.
 - ✓ Si la pendiente obtenida se encuentra entre 0.6 y 0.75, el proceso está controlado por la difusión y la adsorción de las especies de forma conjunta (mecanismo mixto).
 - ✓ Si la pendiente obtenida se encuentra entre 0.75 y 1.0, el proceso está controlado preferentemente por la adsorción.

Como el analito de prueba utilizado es ferrocianuro de potasio, es de suponer que el mecanismo estudiado resulte ser reversible y que esté controlado por la difusión de las especies.

En la **tabla 7**, se recogen los datos correspondientes a: potencial de pico a la menor velocidad de barrido, valor medio del cociente entre las intensidades de los picos anódico y catódico, coeficientes de correlación de los ajustes lineales de las corrientes anódica y catódica frente a la velocidad de barrido y la raíz cuadrada de este parámetro (I vs v e I vs $v^{1/2}$, respectivamente), y pendiente del ajuste lineal de la representación del logaritmo de las intensidades del pico anódico frente al logaritmo de las velocidades de barrido ($\log(I)$ vs $\log(v)$).

Magdalena García Romero

Tabla 7: Resultados del estudio del mecanismo de reacción de los electrodos Sonogel-Nanocarbon en presencia de ferrocianuro de potasio 10mM en celda, siendo E1, E2 y E3 distintos electrodos dentro de una misma configuración

ELECTRODO	ΔE_{pa} (V)	Valor medio I_{pa}/I_{pc}	R ² ajuste anódico I frente v	R ² ajuste catódico I frente v	R ² ajuste anódico I frente $v^{1/2}$	R ² ajuste catódico I frente $v^{1/2}$	Pendiente $\log(I_{pa})$ frente $\log(v)$	pH
300 mg	0.1520	1.0217	0.9306	0.9098	0.9928	0.9823	0.3664	4
	0.1760	1.0458	0.7997	0.7774	0.9083	0.8915	0.3123	6.9
E1-325 mg	0.1900	1.0347	0.9615	0.9677	0.9968	0.9956	0.4827	4
	0.1320	1.0241	0.9646	0.9684	0.9991	0.9989	0.5771	6.9
E2-325 mg	0.1020	0.9696	0.9530	0.9325	0.9978	0.9941	0.4717	4
	0.1030	0.9507	0.8809	0.8528	0.9616	0.9441	0.4338	6.9
E3-325 mg	0.1560	1.0269	0.9017	0.9038	0.9810	0.9832	0.4097	4
	0.2580	1.1580	0.9466	0.8876	0.9888	0.9572	0.3831	6.9
350 mg	0.1220	1.0442	0.9236	0.8646	0.9828	0.9524	0.4597	4
	0.1220	1.0276	0.9789	0.9729	0.9869	0.9892	0.5110	6.9
E1-375 mg	0.1370	1.0016	0.9324	0.9346	0.9938	0.9942	0.3873	4
	0.1320	1.0410	0.9549	0.9537	0.9988	0.9965	0.4945	6.9
E2-375 mg	0.1220	0.9523	0.9350	0.9244	0.9931	0.9907	0.4314	4
	0.0960	0.9968	0.9364	0.9286	0.9944	0.9922	0.4863	6.9
400 mg	0.1120	1.0285	0.9812	0.9434	0.9921	0.9895	0.5719	4
	0.1020	1.0373	0.9173	0.9337	0.9876	0.9893	0.4843	6.9

En todos los casos estudiados y expuestos en la tabla anterior:

- ΔE siempre es mayor que $0.059/n$ (siendo $n = 1$),
- el cociente entre las intensidades de corriente anódica y catódica de cada pico (I_{pa}/I_{pc}) es aproximadamente 1 y,
- siempre aparecen un pico anódico y un pico catódico durante el transcurso del barrido.

Estos 3 resultados ayudan a confirmar que el mecanismo redox estudiado con electrodos Sonogel-Nanocarbon, en presencia de ferrocianuro, es prácticamente **reversible** para todas las configuraciones estudiadas.

Por otro lado, todos los valores de la pendiente obtenida con la representación gráfica del $\log(I_{pa})$ vs $\log(v)$ se encuentran entre 0.2 y 0.6, por lo que puede afirmarse que el proceso está controlado preferentemente por un **mecanismo de difusión**.

Para todos los electrodos estudiados, los voltamperogramas muestran picos simétricos y bien definidos en ambos barridos, a todas las velocidades de barrido probadas. El pico anódico (entre 250 y 350 mV) se asocia a la oxidación del Fe(II) a Fe(III); por otro lado, el pico catódico (entre 50 y 150 mV) corresponde a la reducción del Fe(III) a Fe(II).

A modo de ejemplo, en las **figuras 16 y 18** se pueden observar los voltamperogramas obtenidos para un electrodo Sonogel-Nanocarbon de 375 mg, en presencia de ferrocianuro 10 mM, a 10, 25, 50, 75, 100, 125, 150 y 200 mV/s, en dos disoluciones reguladoras con distinto pH (BR a pH=4 y PBS a pH=6.9).

Igualmente, en las **figuras 17 y 19** se pueden observar los ajustes obtenidos tras la representación de las intensidades anódicas y catódicas, obtenidas a cada velocidad, frente a dichas velocidades y frente a la raíz cuadrada de dichas velocidades, para ese mismo electrodo, en dos disoluciones reguladoras con distinto pH (BR a pH=4 y PBS a pH=6.9).

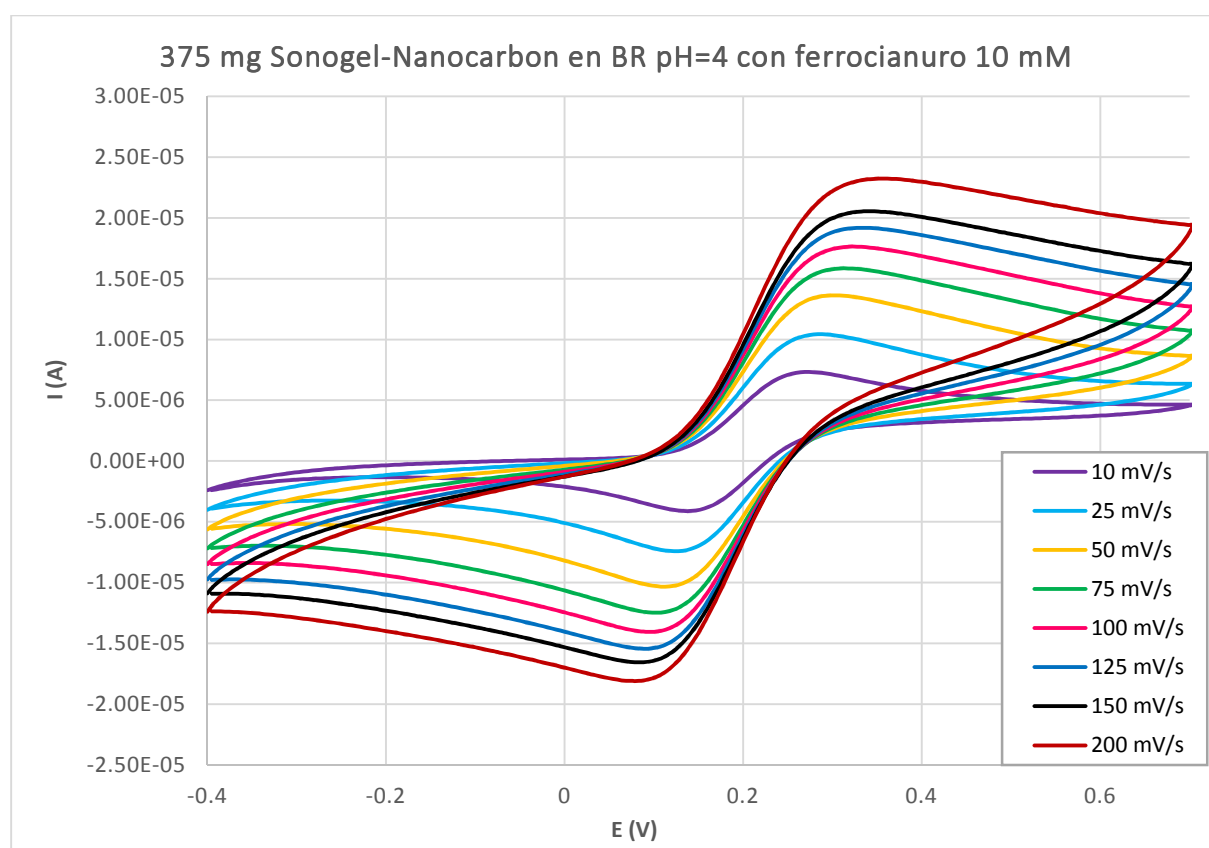


Figura 16: Voltamperogramas cíclicos de un electrodo Sonogel-Nanocarbon 375 mg en BR pH=4 en presencia de ferrocianuro 10 mM, a 10, 25, 50, 75, 100, 125, 150 y 200 mV/s

Magdalena García Romero

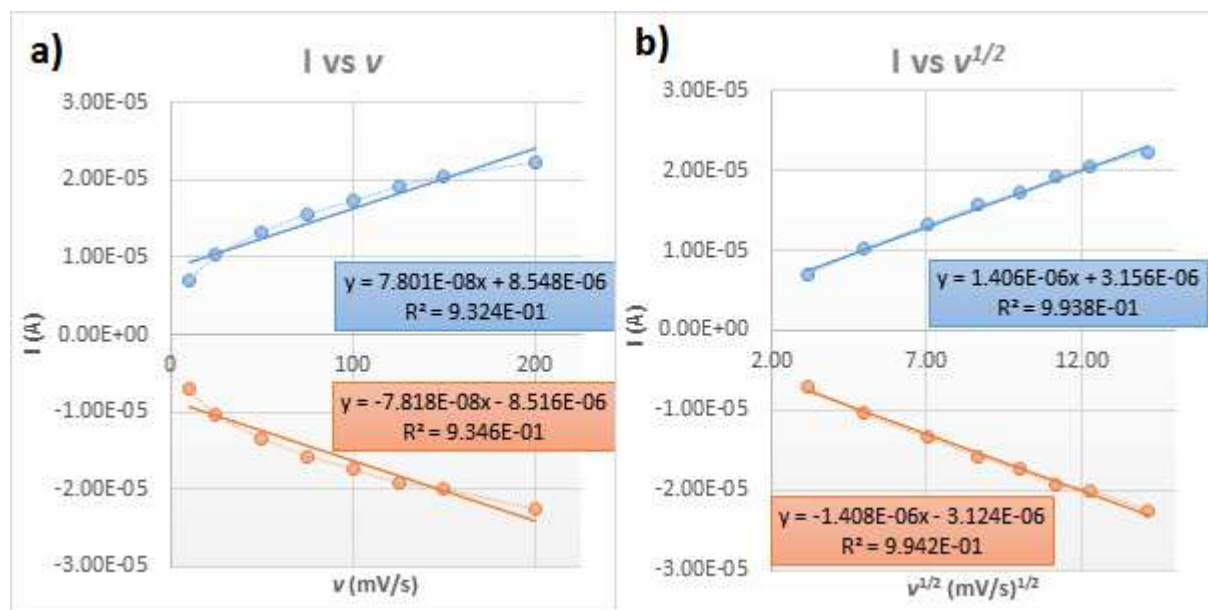


Figura 17: (a) Ajustes lineales de las intensidades anódica y catódica frente a las distintas velocidades de barrido, y (b) ajustes lineales de las intensidades anódica y catódica frente a la raíz cuadrada de las distintas velocidades de barrido, ambas en la disolución reguladora universal Britton-Robinson a pH=4, de un electrodo Sonogel-Nanocarbon 375 mg

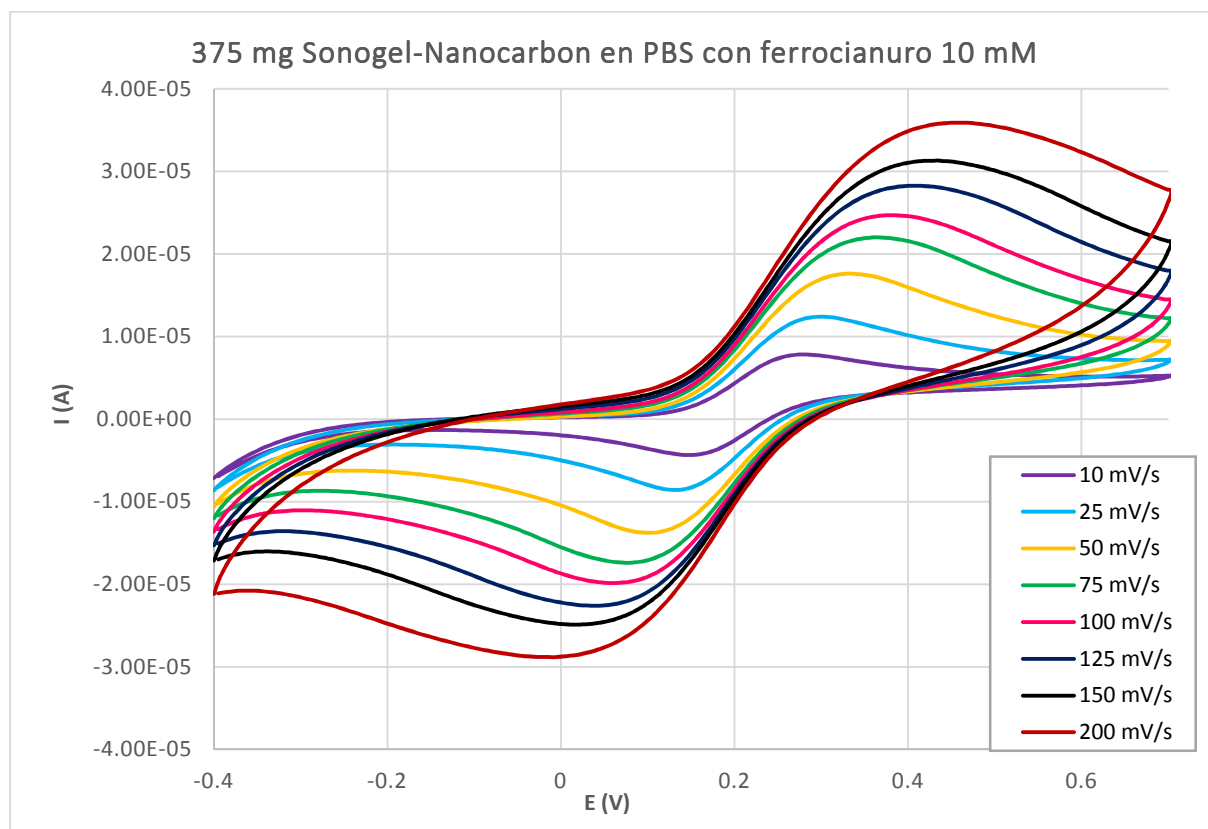


Figura 18: Voltamperogramas cíclicos de un electrodo Sonogel-Nanocarbon 375 mg en PBS pH=6.9 en presencia de ferrocianuro 10 mM, a 10, 25, 50, 75, 100, 125, 150 y 200 mV/s

Magdalena García Romero

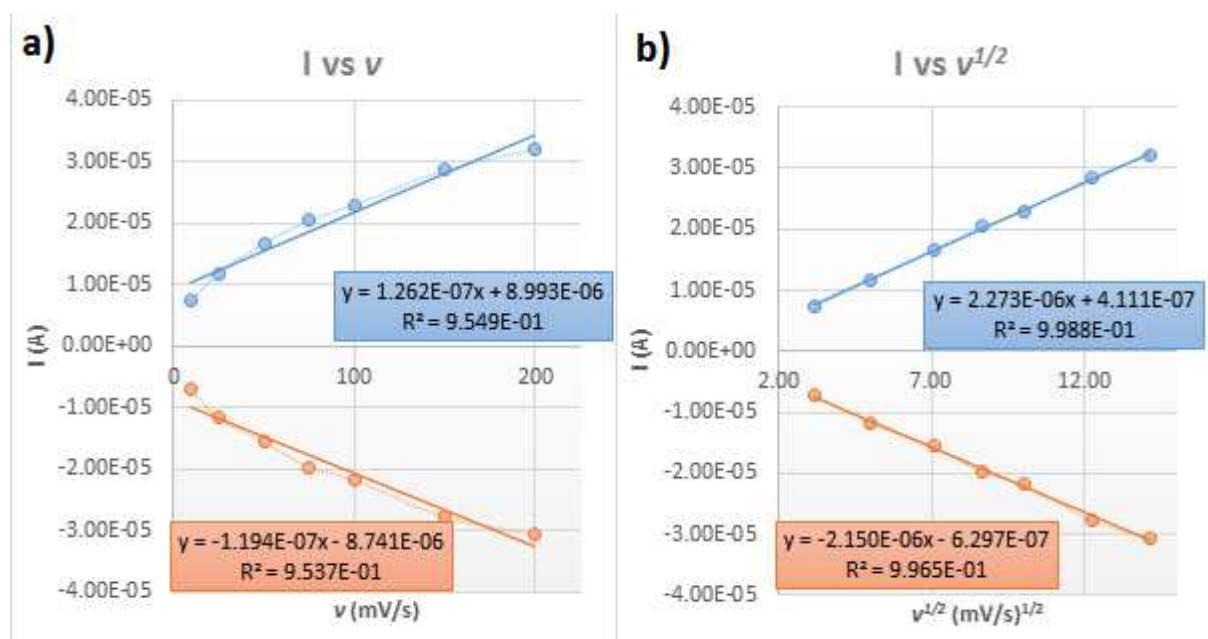


Figura 19: (a) Ajustes lineales de las intensidades anódica y catódica frente a las distintas velocidades de barrido, y (b) ajustes lineales de las intensidades anódica y catódica frente a la raíz cuadrada de las distintas velocidades de barrido, ambas en la disolución reguladora de fosfato a pH=6.9, de un electrodo Sonogel-Nanocarbon 375 mg

Tras las discusiones realizadas con anterioridad, se puede concluir dicho estudio resaltando que las configuraciones de Sonogel-Nanocarbon que mejores resultados han obtenido son las de 325, 350 y 375 mg, en orden creciente, por lo que son las configuraciones utilizadas para el siguiente estudio.

6.2.2 Voltamperometría Diferencial de Impulsos (DPV)

La voltamperometría diferencial de impulsos es una de las técnicas electroquímicas más sensibles en la detección de cantidades micromolares de especies químicas. Por ello, se ha utilizado para evaluar el comportamiento electroquímico de estos nuevos materiales frente a ácido ascórbico, analito seleccionado como punto de referencia frente a posibles ampliaciones en estudios futuros, complementándose así con lo estudiado con la voltamperometría cíclica.

En este caso, tras el estudio con la voltamperometría cíclica, se descartaron los electrodos con 300 y 400 mg de Nanocarbon debido a su dificultad de síntesis y a los resultados obtenidos con la CV y se usaron 3 electrodos distintos dentro de cada configuración de Sonogel-Nanocarbon restante, es decir, un total de 9 electrodos.

En la **tabla 8** se muestran, tras representar los datos obtenidos de intensidad frente a concentración de ácido ascórbico en celda para cada electrodo, los valores de sensibilidad (medida en A/M) obtenidas de las pendientes de los ajustes lineales y los coeficientes de correlación, que dan una idea de la bondad del modelo de regresión. Además, se muestran los valores de repetibilidad en % de las 3 medidas realizadas para cada electrodo.

Magdalena García Romero

Tabla 8: Valores de pendientes, coeficientes de regresión y CV (%) para electrodos Sonogel-Nanocarbon obtenidos mediante DPV para el ácido ascórbico. (E1, E2 y E3 corresponden a distintos electrodos dentro de una misma configuración de Sonogel-Nanocarbon)

325 mg				
ELECTRODO	CALIBRACIÓN	PENDIENTE (A/M)	R ²	CV (%) Repetibilidad
E1	1	9.89×10 ⁻⁴	0.963	13.31
	2	7.95×10 ⁻⁴	0.916	
	3	7.88×10 ⁻⁴	0.880	
E2	1	2.97×10 ⁻³	0.995	0.65
	2	2.94×10 ⁻³	0.994	
	3	2.98×10 ⁻³	0.993	
E3	1	2.39×10 ⁻³	0.993	7.36
	2	2.18×10 ⁻³	0.974	
	3	2.07×10 ⁻³	0.938	
350 mg				
ELECTRODO	CALIBRACIÓN	PENDIENTE (A/M)	R ²	CV (%) Repetibilidad
E1	1	1.21×10 ⁻³	0.995	8.42
	2	1.04×10 ⁻³	0.986	
	3	1.07×10 ⁻³	0.971	
E2	1	1.59×10 ⁻³	0.996	9.09
	2	1.34×10 ⁻⁴	0.996	
	3	1.57×10 ⁻³	0.975	
E3	1	2.29×10 ⁻³	0.997	0.35
	2	2.28×10 ⁻³	0.999	
	3	2.27×10 ⁻³	0.999	
375 mg				
ELECTRODO	CALIBRACIÓN	PENDIENTE (A/M)	R ²	CV (%) Repetibilidad
E1	1	2.50×10 ⁻³	0.996	3.21
	2	2.36×10 ⁻³	0.979	
	3	2.48×10 ⁻³	0.980	
E2	1	2.63×10 ⁻³	0.997	0.48
	2	2.63×10 ⁻³	0.998	
	3	2.65×10 ⁻³	0.998	
E3	1	1.84×10 ⁻³	0.990	5.87
	2	1.77×10 ⁻³	0.978	
	3	1.64×10 ⁻³	0.990	

Según los resultados obtenidos, la configuración de 375 mg parece ser más sensibles (por poseer una pendiente de la recta de calibrado mayor en casi todos los casos estudiados) que las otras dos

Magdalena García Romero

configuraciones, presentando además picos más estrechos y definidos. Además, esta configuración es la que presenta, en este caso, unos menores valores de repetibilidad entre barridos para los 3 electrodos analizados.

En la **figura 20** se muestran los voltamperogramas obtenidos tras las 10 adiciones de ácido ascórbico, para un electrodo Sonogel-Nanocarbon de 375 mg, junto con su curva de calibrado.

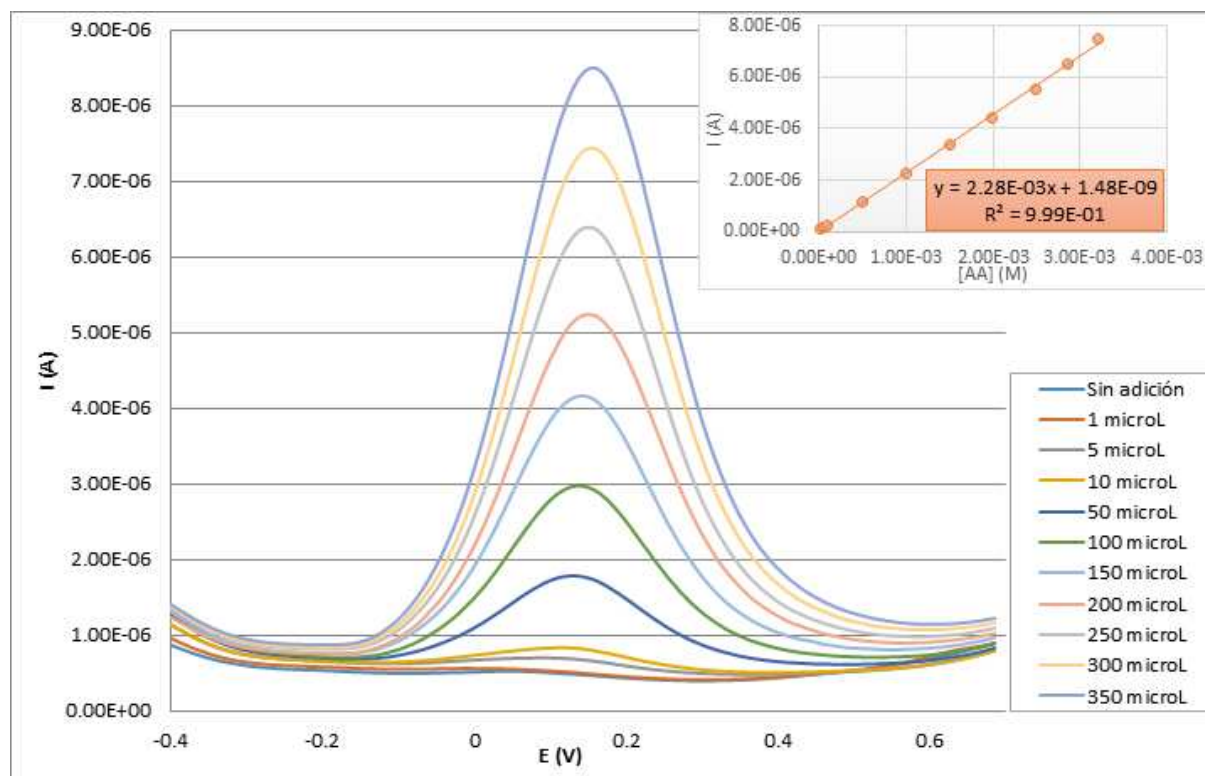


Figura 20: Voltamperogramas de la DPV con su correspondiente curva de calibrado para adiciones de ácido ascórbico usando un electrodo Sonogel-Nanocarbon de 375 mg

Por otro lado, calculando la media de las 3 medidas realizadas para cada electrodo se obtuvieron los límites de detección (LD), límites de cuantificación (LQ) y reproducibilidad para cada configuración de Sonogel-Nanocarbon.

Para el cálculo de los límites de detección y de cuantificación se tomaron los valores obtenidos de intensidad y concentración de ácido ascórbico en celda. Dado que el límite de detección se define como la mínima concentración de analito que se puede detectar para un nivel de confianza dado, y el límite de cuantificación es la concentración más pequeña a la que se pueden realizar medidas cuantitativas, $LD < LQ$. En la **tabla 9** se muestran los valores mencionados:

Magdalena García Romero

Tabla 9: Valores medios de las pendientes, para cada configuración de electrodo Sonogel-Nanocarbon probada, mejores límites de detección y de cuantificación, y CV (%) de reproducibilidad (pendiente)

CONFIGURACIÓN	PENDIENTE PROMEDIO (A/M)	LD (M)	LQ (M)	CV (%) Reproducibilidad (Pendiente promedio)
325 mg	2.60×10^{-3}	1.27×10^{-5}	4.22×10^{-5}	20.51
350 mg	1.34×10^{-3}	5.14×10^{-5}	1.71×10^{-4}	21.42
375 mg	2.57×10^{-3}	3.44×10^{-4}	1.15×10^{-3}	5.93

Según estos últimos datos, las 3 configuraciones probadas presentan unos límites de detección y cuantificación bajos, siendo un electrodo de 325 mg el que posee unos menores valores. No obstante, en cuanto a reproducibilidad se refiere, la configuración de electrodo con 375 mg de Nanocarbon parece ser la que mejor funciona.

Hay que resaltar que este trabajo se centra en los estudios preliminares de la fabricación de dispositivos Sonogel basados en Nanocarbon. Aún queda un cierto camino por recorrer, sobretodo en cuanto a la sistematización del procedimiento de fabricación, que nos permita garantizar unos valores de repetibilidad y de reproducibilidad adecuados desde el punto de vista analítico (inferiores al 5%).

6.3. Resultados de la caracterización estructural del Sonogel-Nanocarbon

A continuación se exponen los resultados obtenidos tras la caracterización superficial y estructural del Sonogel-Nanocarbon:

6.3.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Las configuraciones de Sonogel-Nanocarbon escogidas fueron las de 350 y 375 mg de Sonogel-Nanocarbon tras haber comprobado la viabilidad de estos materiales como electrodos con las técnicas electroquímicas anteriores.

En la **tabla 10** se muestran los datos de rugosidad media, rugosidad cuadrática media, asimetría de superficie y superficie de curtosis, recogidos a partir de los histogramas de superficie de las muestras de Sonogel-Nanocarbon, para cada tamaño de muestreo utilizado.

Tabla 10: Parámetros utilizados para el estudio de la rugosidad de la superficie del Sonogel-Nanocarbon

MUESTRA	TAMAÑO DE MUESTREO (μm)	R_a (nm)	R_{rms} (nm)	S_{sk} (nm)	S_{ku} (nm)
350 mg	1.5 x 1.5	31.4277	44.7803	-1.7803	8.6321
375 mg	5.0 x 5.0	53.0611	68.1206	0.9981	5.3397
	4.0 x 4.0	18.3551	25.0361	-0.9105	5.9381
	2.5 x 2.5	11.5876	14.3549	-0.2186	2.6986
	2.5 x 2.5	14.0039	19.4476	-1.4837	6.6308

Magdalena García Romero

De acuerdo a los datos obtenidos de R_a y R_{rms} , la rugosidad de la superficie, en ambos casos, se encuentra dentro de la escala nanométrica (<100 nm), siendo función del tamaño de muestreo realizado.

Por otro lado, conforme a los parámetros superficiales obtenidos:

- El signo de S_{sk} indica el predominio de picos (si $S_{sk} > 0$) o de valles (si $S_{sk} < 0$) que conforman la superficie de la muestra. En la mayoría de los casos predominan los valles, que pueden atribuirse a la presencia de poros en el material.
- El valor de S_{ku} indica la presencia de picos o valles excesivamente pronunciados ($S_{ku} > 3,00$) o la falta de los mismos ($S_{ku} < 3,00$) que componen la textura. En casi todos los casos, predominan una serie de picos bastante agudos, que podrían atribuirse al pulido del material.

En la **figura 21** se pueden observar las imágenes en 2D, 3D y los perfiles de la muestra de Sonogel-Nanocarbon de 375 mg analizada para un mismo tamaño de muestreo en distintas zonas de la muestra.

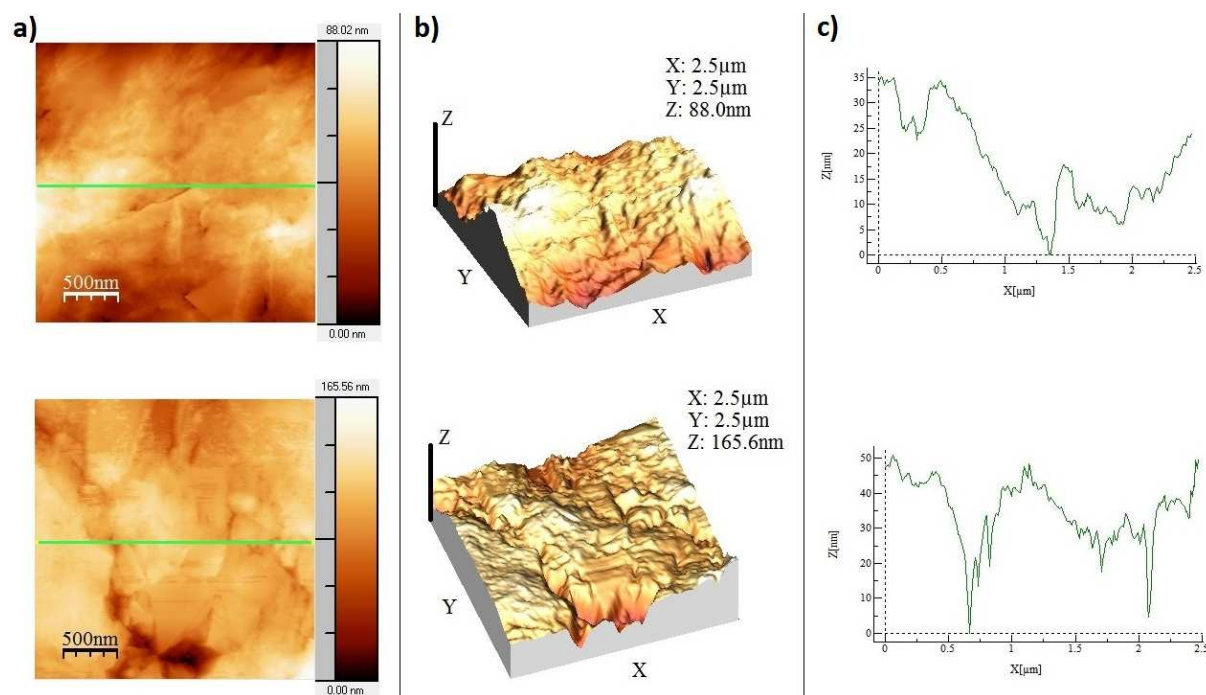


Figura 21: a) Imágenes 2D, b) 3D y c) perfiles de la muestra Sonogel-Nanocarbon con 375 mg para un mismo tamaño de muestreo

A partir de los perfiles obtenidos, se corrobora que la superficie obtenida del Sonogel-Nanocarbon presenta rugosidad a escala nanométrica, ofreciendo así una mayor superficie específica que una superficie lisa.

6.3.2 Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

El compuesto analizado es el Sonogel-Nanocarbon conteniendo 350 mg de Nanocarbon. Para sintetizarlo, como se explica en el apartado 5.3, se usa HCl como catalizador ácido, trimetoximetilsilano como precursor y Nanocarbon (carbono gráfico nanopulverizado) como modificante masivo del material. Es de esperar que se obtengan señales similares a las ya estudiadas e identificadas para el Sonogel-Carbono, tal y como se recoge en la literatura [3]. En la **figura 22** se puede observar el espectro obtenido para el Sonogel-Nanocarbon analizado.

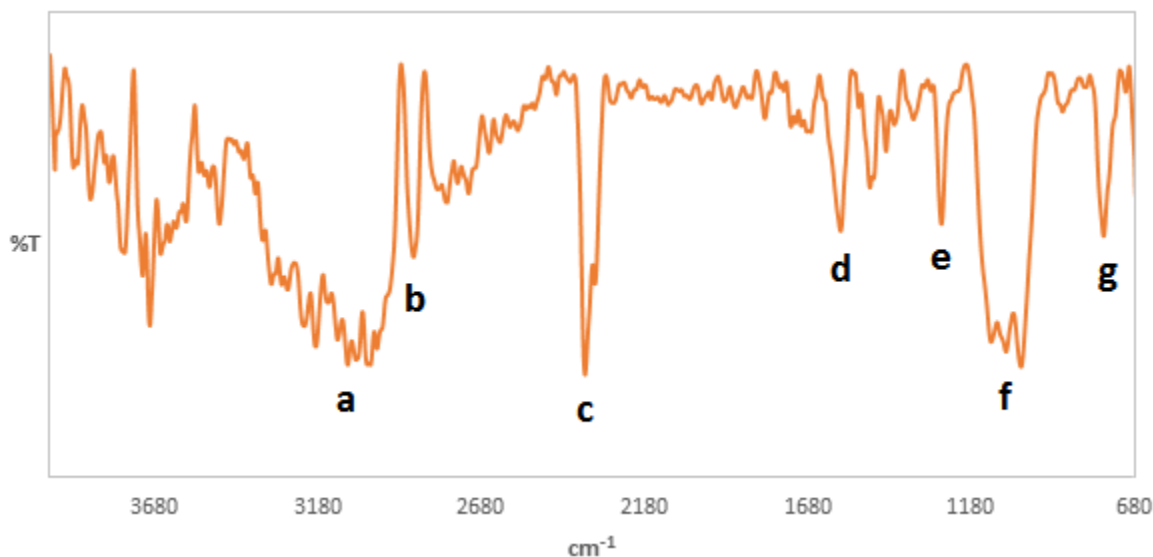


Figura 22: Espectro infrarrojo Sonogel-Nanocarbon

En la **tabla 11** se muestran las señales obtenidas y asignadas de la muestra de Sonogel-Nanocarbon analizada.

Tabla 11: Asignación de las señales del espectro infrarrojo del Sonogel-Nanocarbon

NÚMERO DE ONDA (cm ⁻¹)	ASIGNACIONES [40,41]
a ≈ 3450	Agua, vibración del grupo -OH
b ≈ 2885	Vibración simétrica de CH ₃
c ≈ 2360	Estiramiento asimétrico CO ₂
d ≈ 1575	Estiramiento asimétrico de los grupos carboxilatos (COO-)
e ≈ 1273	Si-CH ₃ , vibración de deformación CH ₃ simétrica
f ≈ 1125 - 1026	Si-O-Si, tensión Si-O
g ≈ 771	Si-CH ₃ , tensión Si-C

Las señales a, e, f y g se corresponden con las recogidas en la literatura para el Sonogel-Carbono. Además, aparecen 3 señales más (b, c y d) que son perfectamente acordes con el material buscado.

7. CONCLUSIONES

En relación a los resultados obtenidos en el apartado anterior, se pueden extraer las siguientes conclusiones sobre el proceso de fabricación del Sonogel-Nanocarbon y su caracterización como material de electrodo:

1. De las configuraciones de Nanocarbon probadas para la fabricación de este nuevo material, las que mejores resultados globales presentan, desde el punto de vista mecánico (gelificación, compactación, relleno del capilar, etc.), son las de 325, 350 y 375 mg, disminuyendo además la cantidad de carbono usada, respecto al Sonogel-Carbono.
2. En los estudios voltamperométricos llevados a cabo con la voltamperometría cíclica sin analito, los valores obtenidos de capacidades observadas y de la doble capa para el Sonogel-Nanocarbon de 350 mg son muy similares a los obtenidos en el Sonogel-Carbono.
3. Los estudios de voltamperometría cíclica, en presencia de ferrocianuro de potasio como analito de prueba, ayudan a confirmar que el mecanismo redox estudiado con electrodos Sonogel-Nanocarbon es prácticamente reversible para todas las configuraciones estudiadas, y que el proceso está controlado preferentemente, como era de esperar, por un mecanismo de difusión. Además, las configuraciones de Sonogel-Nanocarbon que peores resultados han ofrecido son las de 300 y 400 mg, por lo que se descartaron para estudios posteriores.
4. Referente a los estudios electroquímicos realizados con la voltamperometría diferencial de impulsos, con ácido ascórbico como analito de interés, las configuraciones de 325, 350 y 375 mg de Sonogel-Nanocarbon presentan resultados similares, siendo los de 325 mg los que mayor sensibilidad poseen. No obstante, los límites de detección y cuantificación mayores son para los de 375 mg. De igual modo, desde el punto de la repetibilidad y la reproducibilidad, esta última configuración es la que mejores resultados ofrece.
5. La caracterización por AFM permite corroborar que la superficie obtenida del Sonogel-Nanocarbon presenta rugosidad a escala nanométrica, ofreciendo así una mayor superficie específica que una superficie lisa.
6. Por último, respecto a los datos obtenidos del espectro infrarrojo, las bandas obtenidas se corresponden con las que presentaría una matriz de Si-O modificada con carbono, aunque este tenga un tamaño de partícula nanométrico.
7. Como conclusión final, podría concluirse que un electrodo de Sonogel-Nanocarbon con 375 mg parece ser la configuración más prometedora para la fabricación de dispositivos (bio)sensores electroquímicos.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Ebelman, "Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers," *Ann. Chemie Phys.*, vol. 16, p. 129, 1846.
- [2] T. Graham, "On the properties of silicic acid and other analogous colloidal substances," *J. Chem. Soc.*, vol. 17, p. 318, 1864.
- [3] L. Cubillana Aguilera, "Caracterización Estructural y Electroquímica de Materiales Sonogel-Carbono modificados y su empleo como Sensores Electroquímicos Selectivos," Universidad de Cádiz, 2007.
- [4] Jose M^a Palacios Santander, "Aplicación de técnicas quimiométricas a la resolución de señales electroquímicas solapadas," Universidad de Cádiz, 2003.
- [5] K. S. Alber and J. a Cox, "Electrochemistry in solids prepared by sol-gel processes," *Microchimica Acta*, vol. 127, no. 3. pp. 131–147, 1997.
- [6] E. Blanco, L. Esquivias, R. Litrán, M. Piñero, M. Ramírez-del-Solar, and N. de la Rosa-Fox, "Sonogels and Derived Materials," *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 418, no. 13, pp. 399–418, 1999.
- [7] L. L. Hench and J. K. West, "The sol-gel process," *Chem. Rev.*, vol. 90, no. 1, pp. 33–72, 1990.
- [8] C. Ajaero, M. Y. M. Abdelrahim, J. M. Palacios-Santander, M. L. A. Gil, I. Naranjo-Rodríguez, J. L. Hidalgo-Hidalgo De Cisneros, and L. M. Cubillana-Aguilera, "Comparative study of the electrocatalytic activity of different types of gold nanoparticles using Sonogel-Carbon material as supporting electrode," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 171–172, pp. 1244–1256, 2012.
- [9] N. Izaoumen, L. M. Cubillana-Aguilera, I. Naranjo-Rodríguez, J. L. H. H. de Cisneros, D. Bouchta, K. R. Temsamani, and J. M. Palacios-Santander, "Sonogel-Carbon electrodes: A new alternative for the electrochemical determination of catecholamines," *Talanta*, vol. 78, no. 2, pp. 370–376, 2009.
- [10] M. Franco Romano, "Síntesis ecológica y caracterización de nanopartículas metálicas," Universidad de Cádiz, 2014.
- [11] C. Brinker and G. Scherer, "Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing." 1990.
- [12] C. Silva and C. Airoidi, "Acid and Base Catalysts in the Hybrid Silica Sol-Gel Process," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 195, no. 2, pp. 381–7, 1997.
- [13] M. M. Haridas, N. Goyal, and J. R. Bellare, "Chemical synthesis of optical grade ceramic precursors: A spectrophotometric approach for analysis," *Ceram. Int.*, vol. 24, no. 6, pp. 415–420, 1998.
- [14] P. Alain and R. Arnaud, "SiO₂ Aerogels," in *Aerogels Handbook*, 2011, pp. 21–45.

Magdalena García Romero

- [15] D. Janackovic, A. Orlovic, D. Skala, S. Drmanic, L. Kostic-Gvozdenovic, V. Jokanovic, and D. Uskokovic, "Synthesis of nanostructured mullite from xerogel and aerogel obtained by the non-hydrolytic sol-gel method," *Nanostructured Mater.*, vol. 12, no. 1–4, pp. 147–150, Jan. 1999.
- [16] M. del Mar Cordero-Rando, J. L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, E. Blanco, and I. Naranjo-Rodríguez, "The Sonogel-Carbon Electrode As a Sol-Gel Graphite-Based Electrode," *Anal. Chem.*, vol. 74, no. 10, pp. 2423–2427, May 2002.
- [17] N. D. La Rosa-Fox, L. Esquivias, and M. Piñero, "Organic-inorganic hybrid materials from sonogels," *Handb. Org. ...*, no. April, 2003.
- [18] L. M. Cubillana-Aguilera, J. M. Palacios-Santander, I. Naranjo-Rodríguez, and J. L. Hidalgo-Hidalgo-de-Cisneros, "Study of the influence of the graphite powder particle size on the structure of the Sonogel-Carbon materials," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 40, no. 1, pp. 55–64, Aug. 2006.
- [19] L. M. Cubillana-Aguilera, J. M. Palacios-Santander, O. L. Estévez-Hernández, I. Naranjo-Rodríguez, and J. L. Hidalgo-Hidalgo De Cisneros, "1-Furoylthiourea-sonogel-carbon electrodes: Structural and electrochemical characterization," *Talanta*, vol. 82, no. 1, pp. 129–136, 2010.
- [20] M. El Kaoutit, I. Naranjo-Rodriguez, K. R. Temsamani, and J. L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, "The Sonogel-Carbon materials as basis for development of enzyme biosensors for phenols and polyphenols monitoring: a detailed comparative study of three immobilization matrixes," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 22, no. 12, pp. 2958–66, Jun. 2007.
- [21] O. Manasreh, "Introduction to Nanomaterials and Devices," *Introd. to Nanomater. Devices*, 2011.
- [22] C. L. Alpert, "Nano matters," *Mater. Today*, vol. 9, no. 5, pp. 52–54, 2006.
- [23] P. R. Sajanalal, T. S. Sreeprasad, A. K. Samal, and T. Pradeep, "Anisotropic nanomaterials: structure, growth, assembly, and functions," *Nano Rev.*, vol. 2, no. 0, pp. 1–62, 2011.
- [24] K. J. Klabunde, *Nanoscale Materials in Chemistry*, vol. 3. 2001.
- [25] F. D. D. C. Rodríguez, "Introducción a los nanomateriales," p. 79, 2012.
- [26] SCENIHR (Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks), "Risk Assessment of Products of Nanotechnologies," no. January, p. 71, 2009.
- [27] J. T. Lue, *Physical Properties of Nanomaterials*. 2007.
- [28] J. J. Skoog, D.A. y Leary, *Análisis Instrumental*, 4ª ed. 1996.
- [29] D. Skoog, F. Holler, and T. Nieman, *Principios de análisis instrumental*. 2008.
- [30] R. Ortiz R, Y. Martínez, and R. Hernández, "Técnicas electroanalíticas. Parte II. Voltamperometría," p. 34, 2006.
- [31] M. Faraldos and C. Goberna, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales (2a. ed.)*. CSIC, 2011.

Magdalena García Romero

- [32] C. Díaz, "Capítulo 2 - Técnicas micro-nanoscópias utilizadas para el estudio de los biofilms," 2011.
- [33] D. Bellido-Milla, L. M. Cubillana-Aguilera, M. El Kaoutit, M. P. Hernández-Artiga, J. L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, I. Naranjo-Rodríguez, and J. M. Palacios-Santander, "Recent advances in graphite powder-based electrodes.," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 405, no. 11, pp. 3525–39, Apr. 2013.
- [34] M. Y. M. Abdelrahim, S. R. Benjamin, L. M. Cubillana-Aguilera, I. Naranjo-Rodríguez, J. L. H. H. de Cisneros, J. J. Delgado, and J. M. Palacios-Santander, "Study of the electrocatalytic activity of cerium oxide and gold-studded cerium oxide nanoparticles using a Sonogel-Carbon material as supporting electrode: electroanalytical study in apple juice for babies.," *Sensors (Basel)*, vol. 13, no. 4, pp. 4979–5007, 2013.
- [35] G. Gun, M. Tsionsky, and O. Lev, "Voltammetric studies of composite ceramic carbon working electrodes," *Analytica Chimica Acta*, vol. 294, no. 3. pp. 261–270, 1994.
- [36] G. López Pérez, "Estudio de reacciones de transferencia electrónica heterogénea. Reducción de los cationes Zn(II) y Cr(III)," 1999.
- [37] L. Michigan Metrology, "Surface Texture Parameters Glossary," 2014. .
- [38] M. H. Rivera, M. Edgar, and R. Melo, "La rugosidad de las superficies: Topometría," vol. IV, no. 11, pp. 27–33, 2001.
- [39] T. Chen, L. Pan, X. Liu, and Z. Sun, "A comparative study on electrochemical performances of the electrodes with different nanocarbon conductive additives for lithium ion batteries," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 142, no. 1, pp. 345–349, Oct. 2013.
- [40] M. Ibrahim, A. Nada, and D. E. Kamal, "Density functional theory and FTIR spectroscopic study of carboxyl group," *Indian J. Pure Appl. Phys.*, vol. 43, no. December, pp. 911–917, 2005.
- [41] R. Al-Oweini and H. El-Rassy, "Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)₄ and R'Si(OR')₃ precursors," *J. Mol. Struct.*, vol. 919, no. 1–3, pp. 140–145, 2009.